

# TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

## Fakulta strojní

Studijní program B2341 – Strojírenství

Materiály a technologie  
zaměření tváření kovů a plastů

Katedra strojírenské technologie  
Oddělení tváření kovů a plastů

### **Biopolymerní kompozity s rostlinnými vlákny juty a kokosu**

### **Biopolymer composites with plant fibers jute and coconut**

Pavel Matocha

**KSP – TP – B**

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Luboš Běhálek – *TU v Liberci*  
Konzultant bakalářské práce: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld – *TU v Liberci*

#### **Rozsah práce a příloh:**

<b>Počet stran</b>	57
<b>Počet tabulek</b>	16
<b>Počet příloh</b>	0
<b>Počet obrázků</b>	42

**Datum:** 24. 5. 2013

# **A N O T A C E**

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
**Fakulta strojní**

**Katedra strojírenské technologie**  
**Oddělení tváření kovů a plastů**

Studijní program: B2341 – Strojírenství

Student: Pavel Matocha

Téma práce: Biopolymerní kompozity s rostlinnými vlákny juty a kokosu  
Biopolymer composites with plant fibers jute and coconut

Číslo BP.: KSP – TP – B

Vedoucí BP: Ing. Luboš Běhálek – *TU v Liberci*

Konzultant: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld – *TU v Liberci*

## **Abstrakt:**

Bakalářská práce se zabývá přípravou a hodnocením fyzikálních, reologických a mechanických vlastností biopolymerních kompozitů s rostlinnými vlákny juty a kokosu v závislosti na jejich hmotnostním obsahu. Pro experimentální měření byly použity biopolymerní matrice polyethylenu (BioPE) a kyseliny polymléčné (PLA).

## **Abstract:**

This bachelor thesis deals with the preparation and evaluation of physical, rheological and mechanical properties of biopolymer composites with plant jute and coconut fibers, depending on their mass content. Biopolymer matrix polyethylene (biopsy) and polylactic acid (PLA) were used for experimental measurements.

**Místopřísežné prohlášení:**

Místopřísežně prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci, 24. května 2013

.....

Pavel Matocha  
Sněhová 5  
466 04 Jablonec nad Nisou

Na tomto místě bych rád poděkoval Ing. Lubošovi Běhálkovi za poskytnutí literatury, cenných rad a odborného vedení při zpracování této bakalářské práce.

# **OBSAH**

<b>1 Úvod .....</b>	<b>- 8 -</b>
<b>2 Teoretická část .....</b>	<b>- 10 -</b>
<b>2.1 Vláknové polymerní kompozity.....</b>	<b>- 10 -</b>
2.1.1 Výztuž .....	- 10 -
2.1.2 Matrice .....	- 17 -
<b>2.2 Biopolymery .....</b>	<b>- 19 -</b>
2.2.1 Charakteristika a environmentální hledisko biopolymerů .....	- 19 -
2.2.2 Biopolymery přírodního původu .....	- 21 -
2.2.3 Syntetické biopolymery.....	- 26 -
2.2.4 Aplikační možnosti biopolymerů .....	- 28 -
<b>3 Experimentální část .....</b>	<b>- 29 -</b>
<b>3.1 Charakteristika použitých biopolymerních matric.....</b>	<b>- 29 -</b>
<b>3.2 Charakteristika použitých přírodních vláken .....</b>	<b>- 30 -</b>
<b>3.3 Příprava kompozitu granulací za studena.....</b>	<b>- 31 -</b>
<b>3.4 Výroba zkušebních těles vstřikováním .....</b>	<b>- 32 -</b>
<b>3.5 Analýza užitečných vlastností kompozitů.....</b>	<b>- 34 -</b>
3.5.1 Stanovení hustoty.....	- 34 -
3.5.2 Stanovení tokových vlastností .....	- 35 -
3.5.3 Stanovení tahových vlastností .....	- 36 -
3.5.4 Stanovení ohybových vlastností .....	- 39 -
3.5.5 Stanovení rázové houževnatosti Charpy .....	- 41 -
3.5.6 Stanovení vrubové houževnatosti Charpy .....	- 43 -
3.5.7 Stanovení tvrdosti Shore .....	- 44 -
<b>4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse.....</b>	<b>- 45 -</b>
<b>4.1 Vyhodnocení hustoty .....</b>	<b>- 45 -</b>
<b>4.2 Vyhodnocení tokových vlastností .....</b>	<b>- 46 -</b>
<b>4.3 Vyhodnocení tahových vlastností .....</b>	<b>- 46 -</b>
<b>4.4 Vyhodnocení ohybových vlastností .....</b>	<b>- 49 -</b>
<b>4.5 Vyhodnocení rázové a vrubové houževnatosti.....</b>	<b>- 51 -</b>
<b>4.6 Vyhodnocení tvrdosti Shore .....</b>	<b>- 52 -</b>
<b>5 Závěr .....</b>	<b>- 53 -</b>
<b>Použitá literatura .....</b>	<b>- 55 -</b>

## Seznam použitých zkratk a symbolů

PA	polyamid	
PEEK	polyetheretherketon	
PP	polypropylen	
PE-HD	vysokohustotní polyethylen	
PE-LD	nízkohustotní polyethylen	
PET	polyethylentereftalát	
PLA	kyselina polylaktidová (polymléčná)	
PHA	polyhydroxyalkanoát	
BioPE	biopolyethylen	
PVA	polyvinylalkohol	
PCL	polykaprolakton	
PBAT	polybutylenadipát tereftalát	
SEM	snímek elektronovým mikroskopem	
Si	křemík	
Ca	vápník	
Al	hliník	
Mg	hořčík	
B	bor	
Pb	olovo	
Na	sodík	
K	draslík	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	oxid hlinitý	
HCN	kyanovodík	
CO <sub>2</sub>	oxid uhličitý	
H <sub>2</sub> O	voda	
$\sigma_m$	mez pevnosti	[MPa]
$\sigma_y$	mez kluzu	[MPa]
$\epsilon_b$	poměrné prodloužení v tahu při přetržení	[%]
$E_t$	modul pružnosti v tahu	[MPa]
$\sigma_{fM}$	mez pevnosti v ohybu	[MPa]
$E_f$	modul pružnosti v ohybu	[MPa]

# 1 Úvod

V současné době mají konstruktéři, designéři, umělci, ortopedi, stomatologové a další profese k dispozici více než 15 tisíc různých materiálů vyskytujících se v různých modifikacích. Pravděpodobně nejdynamičtější se rozvíjející skupinou nových materiálů jsou polymery (plasty) a jejich modifikace, jako jsou kompozity a polymerní směsi. V 50-tých letech se rozvinula petrochemie a polymerní materiály se začaly využívat v masové míře. Hlavní surovinou pro výrobu těchto materiálů byly vedlejší produkty vznikající při výrobě benzínu a jiných pohonných hmot. Od této doby se výroba a použití polymerních materiálů staly významným průmyslovým odvětvím. Použitelnost plastů je téměř neomezená, počínaje výrobky pro hygienu, obaly, ochrannými a zdravotnickými pomůckami, až po konstrukční prvky v automobilovém, leteckém a kosmickém průmyslu [1].

Je třeba říci, že vlastní strukturní podstata polymerů určuje hranice jejich použití v konstrukčních aplikacích, především v důsledku limitující pevnosti, tuhosti a tepelné odolnosti. Jestliže je však do polymeru přidána výztuž, například v podobě vláken, které mají vysokou pevnost, tuhost a teplotní stabilitu, získají se nové, vyšší užité vlastnosti materiálu. Takovéto materiály jsou nazývány polymerními kompozity. Standardní (konvenční) polymerní kompozity mají však dvě hlavní nevýhody. První problém se týká zdroje pro výrobu polymerů. Polymery jsou vyráběny z ropy, která je neobnovitelným zdrojem a podle odhadů se počítá, že přibližně za 50 ÷ 60 let bude vyčerpána [2]. Druhým omezujícím faktorem je nerozložitelnost výrobku. Ačkoli je důležité, aby se polymerní materiál nerozložil či nepoškodil během své životnosti, stane se následně neodstranitelným odpadem, který zaujímá místo na skládce, v horším případě v přírodě.

Materiály, které odstraní tyto dva základní nedostatky, tzn., jsou vyrobeny z obnovitelných zdrojů a mohou být v přírodě rozložitelné, se nazývají biopolymery. Biopolymery se tak z environmentálního hlediska stávají velmi atraktivním materiálem, a to i v oblasti polymerních kompozitů, zejména pak v kombinaci s přírodními materiály, používanými jednak ke snížení ceny materiálového systému, ale také k zlepšení jeho užitečných vlastností ve vztahu k zamýšleným aplikacím. Hlavní nevýhodou biopolymerů je však cena. V tabulce 1.1 je viditelné, že cena biopolymerů (označeny zeleně) je přibližně 8x větší, než cena konvenčních polymerů (označeny červeně). Tato skutečnost je také hlavním důvodem malého využití výrobků z biopolymerů oproti syntetickým polymerům. Je nutné podotknout, že v současné době existuje mnoho firem, které dbají na ekologii a snaží se zavést masovou produkci biopolymerů. Závisí pouze na konkurenci mezi firmami a vylepšení technologií získávání biopolymerů

z obnovitelných zdrojů, které mají vliv na cenu. Lze očekávat, že cena biopolymerů klesne a zvýší se počet výrobků a aplikací obsahující tento materiál.

Tab. 1.1 Průměrná cena (bio)polymerů [2]

<b>Materiál</b>	<b>Průměrné náklady [\$ /kg]</b>
<b>PP</b>	0,73
<b>PE-HD</b>	0,82
<b>PET</b>	1,15
<b>PLA</b>	3,30-6,60
<b>PHA</b>	8,80-13,90

Aplikace přírodních materiálů z obnovitelných zdrojů pro konstrukci polymerních dílů jsou novým trendem v oblasti polymerního inženýrství a zasahují i do oblasti kompozitů. Předložená bakalářská práce se zabývá vlastnostmi biopolymerních kompozitů s rostlinnými vlákny z juty a kokosu. V souladu s tématem je teoretická část práce věnována kompozitním systémům s vlákennou výztuží, jejich charakteristice, rozdělení, typům matrice i vlákenné výztuže se zaměřením na biopolymery a přírodní vlákna. V experimentální části práce jsou pak na vybraných biopolymerech (BioPE a PLA) s vlákny juty a kokosu sledovány jejich fyzikální, reologické (tokové) a mechanické vlastnosti.

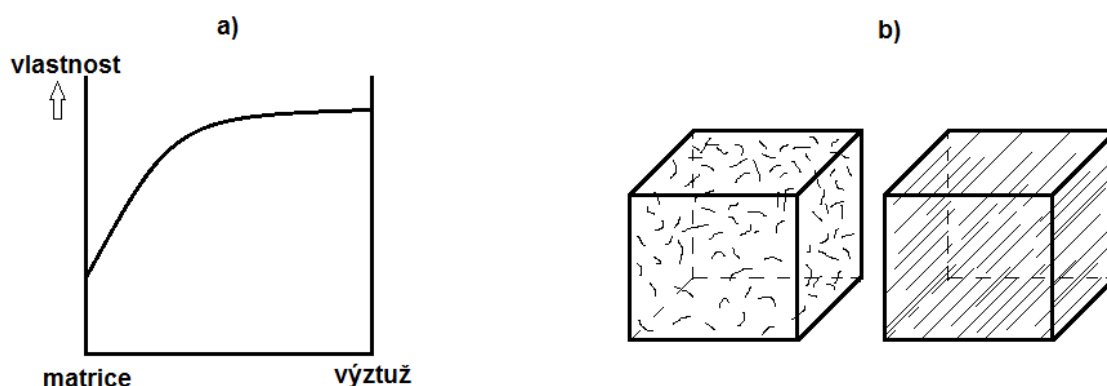


## 2 Teoretická část

### 2.1 Vláknové polymerní kompozity

Pod pojmem vláknové polymerní kompozitní systémy (materiály) se rozumí heterogenní materiály skládající se ze dvou nebo více fází či složek, které se vzájemně výrazně liší svými fyzikálními, mechanickými a chemickými vlastnostmi. Na rozdíl od slitin, které jsou také heterogenní, se polymerní kompozity vyrábějí mechanickým mísením jednotlivých složek. Kompozity tvoří jedna nebo více nespojitých fází, ponořených ve spojitě fázi. Nespojitá fáze je většinou tvrdší a pevnější než spojitá fáze a nazývá se výztuž, nebo vyztužovací materiál, který má podobu vláken. Zatímco spojitá fáze se nazývá matrice. U polymerních kompozitů je matrice tvořena polymerním materiálem, výztuž může být tvořena z jakéhokoliv materiálu [3], [4], [5].

Pro kompozitní materiály je charakteristický tzv. synergismus (viz obr. 2.1 a), což znamená, že vlastnosti kompozitu jsou vyšší, než by odpovídalo pouhému poměrnému sečtení vlastností jednotlivých složek kompozitu. Právě přítomnost synergismu je velmi významným jevem, neboť vede k získávání materiálů kvalitativně zcela nových vlastností [3].



Obr. 2.1 a) synergické chování složek kompozitu, b) element vláknového kompozitu, vlevo s krátkými, náhodně orientovanými vlákny, vpravo s dlouhými orientovanými vlákny [3]

#### 2.1.1 Výztuž

Výztuž u vláknových polymerních kompozitů zastupují vlákna (jak je viditelné z názvu). Vlákna jsou charakteristická tím, že v jednom směru jsou výrazně rozměrnější než v ostatních směrech. Pro vlákno je dále charakteristické, že jeho pevnost v tahu ve směru jeho osy je jednoznačně vyšší než pevnost stejného materiálu v kompaktní formě (např. deska). Pevnost kompozitů vyztužených vlákny výrazně převyšuje pevnosti konvenčních materiálů.

Příčiny vysoké pevnosti vláken [6]:

- pokles velikosti a pravděpodobnosti výskytu defektů ve vláknech (dutin, mikrotrhlin atd.),
- orientace pevných vazeb ve směru osy vláken (uplatnění zejména u polymerních vláken, provádí se u nich tzv. dloužení, což je mechanické natahování vláken, při kterém dojde k orientaci polymerních řetězců),
- orientace defektů ve směru osy vláken (tyto defekty mají výrazně méně škodlivý vliv, než defekty orientované kolmo k ose vláken).

Špičkových hodnot mechanických vlastností lze dosáhnout pouze u struktur s dlouhovláknovou výztuží v různé formě (tkaniny, iovingy, rozoře) [7].

Typickým rysem pro vlákna je také anizotropie vlastností, modul pružnosti i pevnost bývá ve směru osy vyšší než v kolmém směru k ose, to je následek toho, že kompozity mají nejvyšší pevnost ve směru vyztužujících vláken [6].

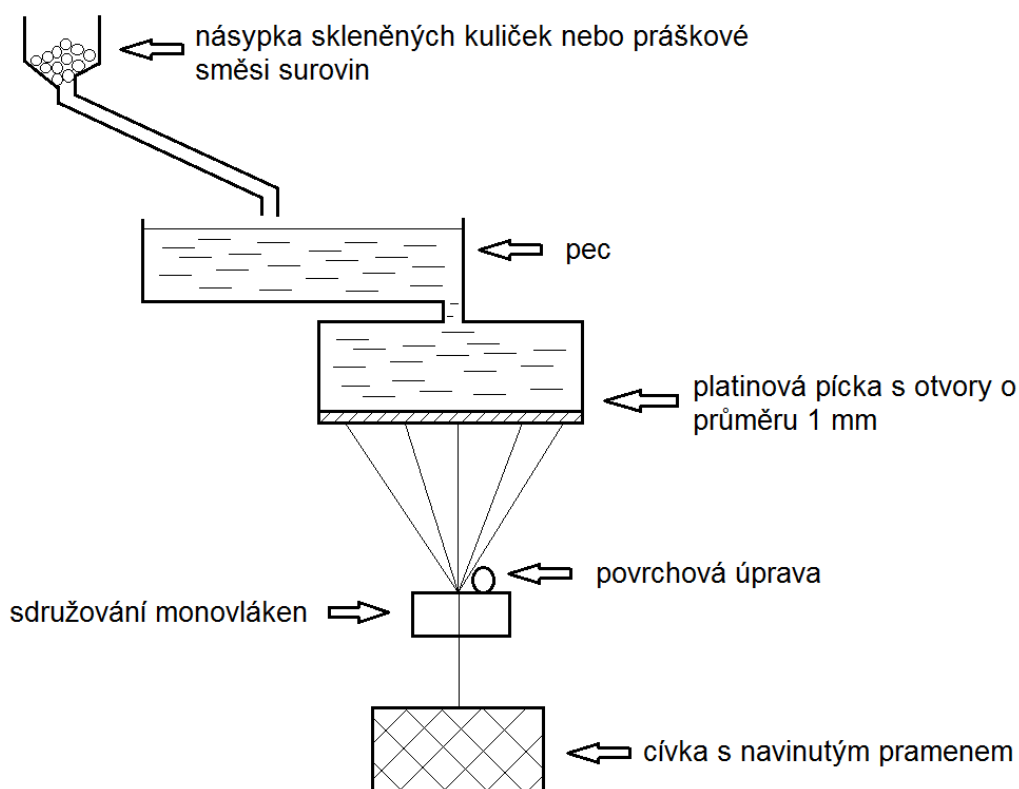
Podle délky vláken lze rozdělit polymerní kompozity do dvou skupin. Polymerní kompozity vyztužené krátkými vlákny tzv. krátkovláknové (poměr délka/průměr  $L/D < 100$ ) a polymerní kompozity vyztužené dlouhými vlákny tzv. dlouhovláknové (vlákna s délkou rovnou rozměrům celého dílce), viz obr. 2.1 b. Krátkovláknové kompozity se používají především pro vstřikované výlisky nebo pro extrudované plastové výrobky. Dlouhovláknové kompozity se často používají u velkých konstrukcí. Principem vlastního vláknového vyztužení je skutečnost, že vyztužující vlákna, mající o jeden až dva řády vyšší tuhost a pevnost ve srovnání s polymerní matricí (pojivem), se při vnějším namáhání deformují méně než matrice. Dochází tak ke vzniku smykových sil na rozhraní vlákno/matrice, které v případě adheze mezi oběma složkami umožňují přenos veškerého napětí z nepevné matrice do vláken. Ta jsou schopna snášet veškerá napětí působící na kompozitní dílec, takže nepevné, ale deformovatelné pojivo je prakticky bez napětí [8].

Nejčastěji se vyskytujícími vlákny v polymerních kompozitech jsou vlákna skleněná, uhlíková, aramidová (kevlarová) a rozvíjející se skupinu tvoří také vlákna přírodní.

### **Skleněná vlákna**

Skleněná vlákna jsou nejpoužívanějšími vlákny v polymerních kompozitech, jelikož pořizovací cena je mnohem nižší než další běžně používaná vlákna uhlíková a aramidová. Nejběžnější skleněná vlákna jsou produkována ze skloviny, nesoucí název jako sklo E. Vyrábějí se tažením taveniny směsi oxidů Si (s příměsí oxidů Ca, Al, Mg, B a Pb) a s malým podílem oxidů alkalických kovů Na a K. Libovolného

potřebného průměru vlákna lze dosáhnout dloužením proudu skla tekoucího tryskami ve dnu zvlákňovací hlavy. Výsledný průměr vlákna je dán rozdílem mezi vytékáním skloviny a rychlostí odtahování vlákna [9]. Toto vlákno má průměr nejčastěji od 3,5  $\mu\text{m}$  do 20  $\mu\text{m}$ . Najednou se táhne 51 až 408 vláken. Vytažený pramenec vláken se navíjí na buben. Ještě před samotným navinutím je vlákno, které je samo o sobě velmi abrazivní a lámavé, opatřeno lubrikací a apreturou. Samotná lubrikace je nevhodná, protože by se sice zlepšila manipulovatelnost s vlákny, avšak vlákna by měla prakticky nulovou adhezi k polymerní matici. Proto se již přímo ve výrobě opatřují tzv. apretační vrstvou, která zlepší vazbu mezi vláknem a maticí [10]. Schéma výroby skleněných vláken je znázorněno na obr. 2.2.



Obr. 2.2: Schéma výroby skleněných vláken [9]

Mezi další typy sklovin patří D, S, C a L sklo. D sklo má nižší mechanické vlastnosti jak E sklo, na druhou stranu má nízkou dielektrickou konstantu, proto se jeho využití nachází v elektrotechnice, energetice a elektronice. Sklo typu S, komerční verze S2 či R, se pro své nejvyšší mechanické vlastnosti, jak je zřejmé z tab. 2.1 používá především pro vojenské účely, letectví a v raketové technice. Největší využití dosahuje v konstrukci listů rotorů helikoptér. Při teplotách vyšších než 600  $^{\circ}\text{C}$  se snižuje jeho pevnost v tahu, proto se v extrémních podmínkách nahrazuje vlákny uhlíkovými. Sklo

typu C se používá především v chemickém průmyslu, pro svoji chemickou stálost a odolnost proti kyselinám, mechanické vlastnosti avšak za typem E zaostávají. Sklo typu L je speciální sklo s vysokým obsahem olova. Olovo zvyšuje nepropustnost kompozitu rentgenového záření, to je důvod použití v lékařství, vojenství a ve vědeckých přístrojích [1]. Ačkoliv náročnější aplikace (např. v letecké technice, chassi automobilů, hnací hřídele, apod.) jsou většinou řešeny z mechanického hlediska použitím kompozitu s uhlíkovými vlákny (např. na bázi epoxidové pryskyřice), jsou i z kompozitu se skelnými vlákny vyvíjeny vysoce namáhané díly, jako např. pružnice železničních vagónů a těžkých nákladních automobilů (kompozit polyester-sklo) [7].

Tab. 2.1: Vlastnosti jednotlivých druhů skel [1]

Typ skla	S	D	L	C	E
<b>Hustota</b> [kg.m <sup>-3</sup> ]	2490	2160	4300	2490	2540
<b>Mez pevnosti</b> [GPa]	4,65	2,45	1,68	2,80	3,50
<b>Modul pružnosti v tahu</b> [GPa]	86,80	52,50	51,10	70	73,50
<b>Poměrné prodloužení na mezi pevnosti</b> [MPa]	5,4	4,7	-	-	4,8
<b>Dielektrická konstanta, 20°C, 10<sup>6</sup> Hz</b>	4,53	3,56	9,49	6,24	5,80

## Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna se vyznačují extrémně vysokou pevností a tuhostí, ale nízkou tažností. Vzhledem ke specifické pevnosti a modulu pružnosti (na jednotku hmotnosti) je překonávají pouze monokrystaly (whiskery) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Klasifikace uhlíkových vláken není jednoznačná, v technické literatuře se pod pojmem „uhlíková vlákna“ zahrnují vlákna uhlíková i grafitová. Za uhlíková vlákna jsou považována ta, která vzniknou při teplotě 800 °C až 1600 °C, zatímco grafitová vlákna jsou vyráběna při teplotě nad 2200 °C. Jiným kritériem je obsah uhlíku: vlákna s obsahem uhlíku do 92 % hmotnosti jsou označována za uhlíková, s větším obsahem uhlíku za grafitová [1], [11], [12]. Výchozí surovinou pro výrobu uhlíkových vláken jsou tři materiály: celulóza, smola a polyakrylonitril (PAN). Dnes nejpoužívanější surovinou pro uhlíková vlákna je PAN. Výroba uhlíkových vláken z PAN se v podstatě skládá ze dvou základních operací: preoxidace a karbonizace. První operace probíhá v oxidační atmosféře zhruba

při teplotě  $200\text{ }^{\circ}\text{C} \div 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  a po pozvolném náběhu polymerují postranní nitrilové skupiny, odštěpuje se voda a vznikají tak stabilní „žebříčkové“ struktury. Původně bílé vlákno při tomto postupu zčerná. V druhé etapě, v inertní atmosféře při teplotě  $900\text{ }^{\circ}\text{C} \div 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  se odštěpuje HCN a  $\text{CO}_2$ . Vlákno po karbonizaci obsahuje 95 % uhlíku. V případě výroby vysokomodulových vláken probíhá ještě třetí operace tzv. grafitzace. Po tomto zpracování obsahuje vlákno kolem 99 % uhlíku, zbytek tvoří kyslík, dusík a vodík [5].

Uhlíková vlákna mají průměr  $5\text{ }\mu\text{m} \div 10\text{ }\mu\text{m}$ . Modul pružnosti a pevnost se mohou měnit v širokém rozsahu a jejich velikost je závislá na stupni orientace uhlíkových vrstev a na výskytu vadných míst vzniklých při výrobě. Uhlíková vlákna mají nejširší spektrum mechanických vlastností a mimo to se vyznačují chemickou inertností, malým koeficientem tření, tepelnou stabilitou, příznivým únavovým chováním, elektrickou vodivostí a nízkou hustotou [5], [11]. Pro tyto vlastnosti se uhlíkové kompozity používají v letectví (trupy a křídla letadel), dále k výrobě větrných generátorů, pro vojenské a civilní lodě, skluznice lyží, automobilový průmysl (části karoserií) atd. Strojírenské aplikace s mimořádnými požadavky na mechanické vlastnosti při nízké hustotě jsou založeny výhradně na uhlíkových kompozitech [13].

## **Přírodní vlákna**

Zcela novým trendem v oblasti polymerních kompozitů je náhrada syntetických, především skelných vláken vlákny přírodními, které jsou z environmentálního hlediska předmětem zájmu polymerních zpracovatelů. Aplikace přírodních vláken je významnou materiálovou obměnou, která tradičně směřuje také do automobilového průmyslu. Kompozity s polymerní matricí a přírodními vlákny lze označit také jako „biokompozity“. Přírodní vlákna lze rozdělit na vlákna rostlinného, živočišného a minerálního původu. V kompozitech s polymerní matricí se nejčastěji používají přírodní rostlinná vlákna, kterým jsou věnovány s ohledem na téma bakalářské práce následující odstavce.

Rostlinná vlákna jsou obnovitelným surovinovým zdrojem s nízkými náklady potřebnými ke své produkci. Díky chemickému složení a morfologii vykazují nejen nízkou hustotu a hydrofilní charakter, ale i snadnou biologickou degradovatelnost na konci svého životního cyklu. K dalším výhodám patří poměrně snadná zpracovatelnost, nízké opotřebení zpracovatelských strojů (šneků, tavné komory a formy), nízké abrazivní chování v porovnání se skelnými vlákny a rychlejší výrobní cyklus zpracovávání kompozitu vzhledem k vysoké tepelné vodivosti vláken. Přidáním vláken dochází k úspoře polymerní (biopolymerní) matrice a v řadě případů také ke snížení ceny materiálu, jelikož cena matrice je mnohem dražší, než vlákna z rostlin [9], [14]. Průměrná cena polypropylenu ve střední Evropě (z března 2013), u něhož lze

vzhledem k zpracovatelským teplotám použít přírodní vlákna jako výztuže, je 1,31 Eur/kg (pro homopolymer), resp. 1,38 Eur/kg ÷ 1,45 Eur/kg pro kopolymer polypropylenu. V případě PE činí cena 1,43 Eur/kg, zatímco cena kokosových vláken na trhu je 0,3 Eur/kg (v závislosti na odebraném množství) [15]. Výhodou kompozitů je jejich přírodní vzhled. Naopak mezi nevýhody patří značný vliv klimatických a růstových podmínek ovlivňující kvalitu, posuzovanou především mechanickými parametry (základní mechanické a fyzikální vlastnosti vybraných rostlinných vláken jsou uvedeny v tab. 2.2). Ze zpracovatelského hlediska je nevýhodné především jejich hydrofilní chování. Základní složkou všech rostlinných vláken je celulóza, která je dále popsána v kap. 2.2.2 [9], [14].

Tab. 2.2 Porovnání vybraných vlastností přírodních rostlinných vláken a vláken běžně používaných v kompozitních systémech [16]

Typ vlákna	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	Mez pevnosti [MPa]	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Poměrné prodloužení při přetržení [%]
<b>Bavlna</b>	1,5 - 1,6	287 - 800	5,5 - 12,6	7,0 - 8,0
<b>Juta</b>	1,3 - 1,5	393 - 773	13,0 - 26,5	1,2 - 1,5
<b>Len</b>	1,5	345 - 1100	27,6	2,7 - 3,2
<b>Konopí</b>	1,5	690	-	1,6
<b>Kokos</b>	1,2	131 - 175	4,0 - 6,0	15,0 - 40,0
<b>E-sklo</b>	2,5	2000 - 3500	70,0	2,5
<b>Aramid</b>	1,4	3000 - 3150	63,0 - 67,0	3,3 - 3,7
<b>Uhlík</b>	1,7	4000	230,0 - 240,0	1,4 - 1,8

#### Rozdělení rostlinných vláken [17]:

- vlákna z lodyh (stonků) – juta, konopí, ramie, len, kenaf, kopřiva, klejcha,
- vlákna ze semen – bavlna, kapok,
- vlákna z plodů – kokos,
- vlákna z listů – manilské konopí, sisal, novozélandský len, agave, ananas, rašelina, aloe.

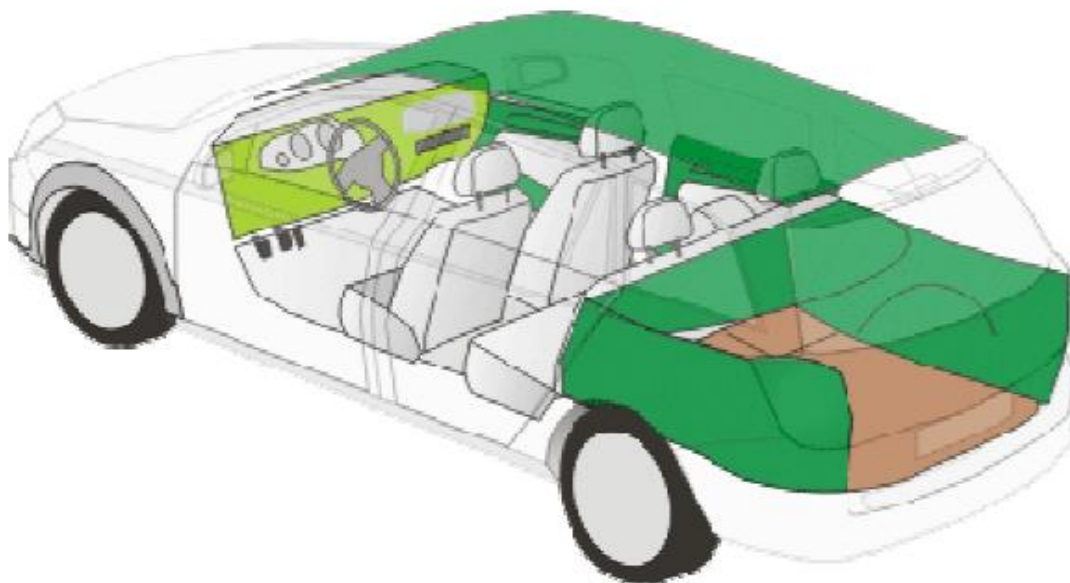
Rostlinná vlákna jsou získávána z různých částí rostlin, ať už z listů stonků nebo semen. Délky těchto vláken závisí hlavně na jejich umístění v rostlině. Například vlákna ze semínek jsou krátká několik centimetrů, zatímco vlákna ze stonků a listů mohou dosahovat délky více než metr.

Přírodní vlákna mohou být kombinována buď s konvenčními polymery, které zastupují reaktoplasty a termoplasty, nebo s biopolymery. Je třeba však uvést několik omezujících podmínek, které by měly být respektovány.

Prvním důležitým faktorem před zavedením rostlinných vláken do zpracovatelského procesu je jejich sušení. Vlhkost na povrchu hydrofilních vláken a voda, se obecně na mezifázovém rozhraní s hydrofobním polymerem chovají jako separační činidlo. Kvalita mezifázového rozhraní hraje důležitou roli z hlediska konečných vlastností vytvořeného kompozitu. Dá se ovlivnit buď fyzikálními, nebo chemickými metodami. Mezi fyzikální metody je možné zahrnout natahování vláken, kalandrování, speciální tepelné úpravy, studený plazmový výboj, ale i koronový výboj, při kterých se mění strukturní i povrchové vlastnosti vláken, čímž se kladně ovlivňuje jejich mechanická vazba k polymeru. Mezi chemické úpravy patří různé povrchové impregnace, kde povrch vláken je upravován tak, že se vytváří „chemický most“ mezi polymerem a vyztužujícím vláknem. Používány jsou nejčastěji sloučeniny obsahující methanolové skupiny, triazinové deriváty, izokyanáty ale i organosilany [14].

Druhou nevýhodou, která snižuje použití rostlinných vláken v kombinaci s polymery zpracovávanými za tepla je jejich tepelná stabilita do cca 200 °C. Řada technických termoplastů, mezi které patří např. polyamidy, polyestery, polykarbonáty aj. vyžadují vyšší zpracovatelské teploty, což omezuje jejich aplikace. Naopak termoplasty s nižšími zpracovatelskými teplotami, jako je polypropylen a polyethylen, vyhovují kombinaci s rostlinnými vlákny. Mezi zpracovatelské procesy kompozitů s přírodními vlákny využívané v současné době patří lisování za tepla, při kterém se střídají vrstvy polymeru a vlákenné výztuže nebo vstřikování [14].

Použití přírodních vláken jako vyztužující prvek polymerních vláknových kompozitů se v dnešní době uplatňuje v nábytkářském průmyslu, v oblasti obalového, ale i automobilového průmyslu, kde jsou užívána jako výztuž velkoplošných tvarovaných dílů v interiéru vozu, viz obr. 2.3 (v ČR jsou známy aplikace s využitím dřevěných pilin vlákny celulózy, netkaných lnových materiálů a kenofových vláken v polypropylenu). Jedná se však prakticky pouze o produkty vzniklé lisováním kompozitů, nikoliv jejich vstřikováním [14].



Obr. 2.3 Uplatnění polymerních kompozitů s rostlinnými vlákny (barevně vyznačeny) v osobním automobilu [18]

### 2.1.2 Matrice

Spojité složka, která zastává funkci pojiva výztuže a chrání většinou křehká vlákna, se nazývá matrice. Polymerní matrice jsou výrazně poddajnější než vlákna, pevnost v tahu je u všech matric menší než pevnost v tahu u vláken (u polymerních matric až o dva řády) [19].

Úkolem matrice je zavedení a přenos sil, zaručení geometrického tvaru, ochrana vláken, tj. [5], [11]:

- přenos namáhání na vlákna,
- zajištění geometrické polohy vláken a tvarové stálosti výrobku,
- převedení namáhání z vlákna na vlákno,
- překlenout povrchové vady na vláknech,
- ochrana vlákna proti vlivům okolního prostředí a proti poškození při zpracování.

Mezi hlavní výhody polymerních matric patří především jejich nízká hustota, dobrá korozní a chemická odolnost (vůči kyselinám a zásadám), dobré třecí vlastnosti a výborné zpracovatelské vlastnosti. Za nevýhody lze považovat nízké mechanické vlastnosti, značný kríp, nízkou teplotní stabilitu polymerů nebo jejich degradaci vlivem působení ultrafialového záření [20].

U polymerních kompozitů lze materiál matrice rozdělit do tří skupin:

- termoplasty,
- reaktoplasty,



- biopolymery, kterým je s ohledem na téma bakalářské práce v souladu s jejím zadáním věnována kap. 2.2.

## **Reaktoplasty**

Původně se pro kompozity používaly pouze vyztužené nenasyčené polyesterové, vinylesterové nebo epoxidové pryskyřice. Tyto reaktoplasty zaujímají i dnes většinu kompozitních aplikací. Reaktoplasty mají především tu výhodu a přednost, že jsou ve výchozím stavu nízkomolekulární a většinou při okolní teplotě v tekutém stavu. A to i v případě, že jsou zpracovávány ve formě taveniny, kde je jejich viskozita nižší než u termoplastů. To je také i důvod, proč se reaktoplasty lépe zpracovávají, snadněji smáčejí a lépe prosycují vlákna. Energetické nároky na prosycování vláken jsou ve srovnání s termoplasty nižší, jelikož zpracovávání probíhá při nižších teplotách [11]. Na rozdíl od termoplastů dochází při zpracování pryskyřic k chemické reakci. Reaktoplasty se teplem vytvrzují za vzniku síťové struktury, která je příčinou větší tepelné a rozměrové stability ve srovnání s termoplasty a mají větší odolnosti vůči chemikáliím (určeno pro antikorozi aplikace). Dlouhodobý křep je v tomto případě minimální. Výhodou je i možnost regulace síťové hustoty matrice a tím i optimalizace mechanických vlastností kompozitů. Jejich význam roste zejména pro konstrukční a tepelně namáhané aplikace. Nevýhodou je jejich malá houževnatost a problematika spojená s jejich recyklací (vzhledem k chemické reakci – vytvrzení). Snaha o recyklovatelnost materiálu kompozitních dílů vyráběných ve velkých sériích a technologické i environmentální důvody vedou k nahrazování reaktoplastů termoplasty [5].

## **Termoplasty**

U většiny konstrukčních termoplastů, z nichž pro masově vyráběné kompozity se nejvíce užívají polypropylen a polyamid, lze jejich mechanické vlastnosti, tvarovou stálost za tepla, oděruvzdornost a další vlastnosti zvýšit v důsledku vyztužujících vláken v množství 20 hm. % ÷ 50 hm. % [21].

Jednou z největších zábran většího rozšíření termoplastů je především velká viskozita taveniny při zpracování, která se pohybuje o 2 až 4 řády výše než u běžných reaktoplastů. To je příčinou vzniku mnoha defektů při smáčení vyztuže (bubliny, nesmočené pramence vláken, problematické smáčení tkanin, atd.), které mají za následek vznik kompozitů s nedostatečnými užitnými vlastnostmi. K odstranění těchto vad je potřeba používat už termoplastem předimpregnovaná vlákna (tzv. prepregy), která však zvyšují konečné ceny kompozitních výrobků [1], [22].

Podle délky vláken se tyto materiály dělí na termoplasty vyztužené krátkými

vlákny (délka 0,2 mm – 1 mm), které se zpracovávají většinou vstřikováním do formy a na materiály vyztužené dlouhými vlákny (2 mm – 25 mm) označované jako LFT, které se většinou dávkuje z plastifikačního extruderu přímo do lisovací formy. Obojí se dodává ve formě granulátů. Dále je lze rozdělit na termoplasty vyztužené rohožemi nebo tkaninami (GMT) a k dispozici jsou rovněž termoplastické prepregy [11], [21].

V tab. 2.3 jsou uvedeny fyzikální, mechanické vlastnosti používaných termoplastu a reaktoplastů.

Tab. 2.3 Přehled používaných termoplastických a reaktoplastických matric [1]

<b>Matrice</b>	<b>Hustota [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Modul pružnosti v tahu [GPa]</b>	<b>Poměrné prodloužení při přetržení [%]</b>	<b>Mez pevnosti [MPa]</b>
<b>Termoplasty</b>	<b>0,9 - 1,5</b>	<b>1,0 - 4,0</b>	<b>5 - 150</b>	<b>20 - 250</b>
PP	0,9	1,1-1,5	10 - 700	28 - 41
PA	1,4	2,8-3,4	60 - 300	76 - 83
PC	1,2	2,1-2,8	110 - 130	62 - 76
PEEK	1,3	3,8	50 - 150	70
<b>Reaktoplasty</b>	<b>1,1 - 1,7</b>	<b>1,3 - 6,0</b>	<b>1 - 30</b>	<b>20 - 180</b>
Epoxidy	1,1-1,4	2,1-6,0	1 - 10	35 - 90
Polyestery	1,1-1,5	1,3-4,5	1 - 5	45 - 85
Fenoplasty	1,3	4,4	1- 3	50 - 60
Polyimidy	1,2-1,9	3,0-3,1	2 - 40	80 - 190

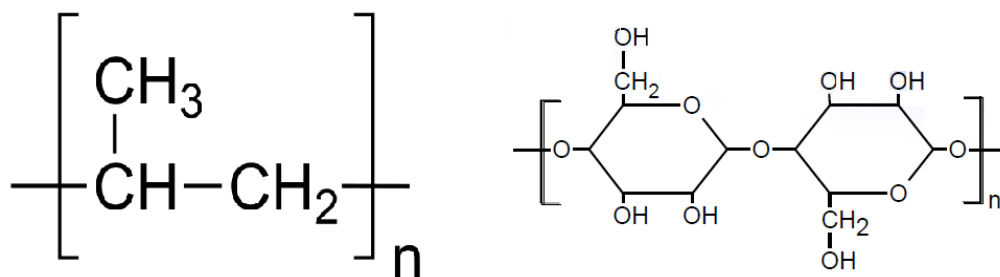
## 2.2 Biopolymery

V oblasti kompozitních materiálů je v současnosti možné využít přírodních materiálů nejen jako vláknitých výztuží, ale i jako matric kompozitů. Je třeba však rozlišit pojem přírodní materiály a biologicky odbouratelné materiály. Ze všech biologicky odbouratelných materiálů, ať už reaktoplastů nebo termoplastů, je totiž pouze 13 % vyrobených čistě z biomasy, dalších 12 % je fosilního původu a 75 % má kombinovaný bio/fosilní původ, přičemž velmi zajímavou oblastí je využití plastů právě z biomasy (tzv. biopolymerů), jako obnovitelného surovinného zdroje.

### 2.2.1 Charakteristika a environmentální hledisko biopolymerů

Biopolymery nebo takzvané přírodní polymery jsou vysokomolekulární organické látky vytvořené z obnovitelných zdrojů přírodním procesem, které mohou být produkovány biologickým systémem (tj. mikroorganismy, rostlinami a živočichy), nebo jsou chemicky syntetizovány z biologických zdrojů jako je cukr, škrob, přírodní tuky nebo oleje, atd. Biopolymery se od polymerů syntetických liší chemickou stavbou

základního polymerního řetězce, ve kterém je na rozdíl od syntetických polymerů vždy obsažen také kyslík nebo dusík (viz obr. 2.4). Právě přítomnost uvedených prvků umožňuje těmto materiálům biologický rozklad, při kterém nevznikají toxiny [23].



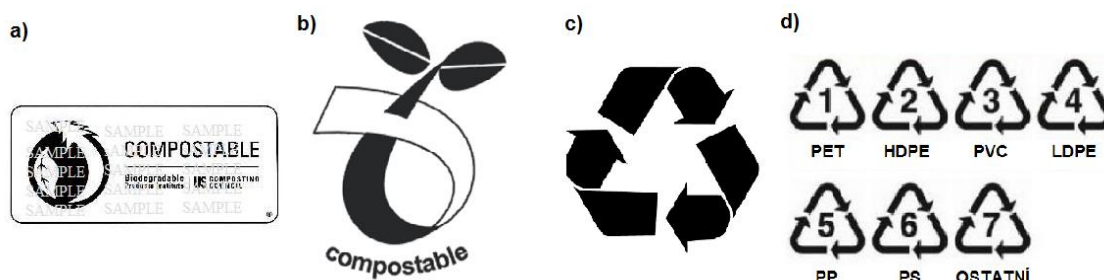
Obr. 2.4 Schematické znázornění konstituční jednotky makromolekulárního řetězce, vlevo syntetického polymeru (PP), vpravo biopolymeru (celulózy) [24], [25]

Hlavním rysem biopolymerů je biodegradovatelnost, která dává materiálu schopnost být rozložen pomocí enzymů živých organismů (mikroorganismů, plísní), zjednodušeně řečeno rozkladači, na základní chemické prvky a sloučeniny ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , atd.), bez poškození životního prostředí v relativně krátké časové době, v přirovnání s lidskou časovou stupnicí. Velkou roli při biodegradaci hrají podmínky biodegradace, jako je vlhkost, teplota, tlak, stáří materiálu a také jeho chemické složení (přidaná aditiva, barviva, atd.), které ovlivňují rychlost biodegradace [2], [26]. Existují i syntetické polymery, které jsou také biodegradovatelné. Jestliže jsou syntetické polymery modifikovány vhodnými aditivami tak, že podléhají oxidačním reakcím probíhajícím v přírodním prostředí, vytvářejí produkty asimilované mikroorganismy. Mezi takovéto polymery patří například: alifatické polyestery (PCL), aromatické polyestery (PBAT), PVA, oxo-biodegradovatelné polyolefiny atd [25].

Nejčastějším určeným místem, kde k biodegradaci materiálu (výrobku) dochází, jsou kompostéry. Aby materiál získal příslušné označení, že je kompostovatelný, musí se nechat podrobit čtyřem základním testům dle ISO 17088 – Specifikace kompostovatelných plastů (německé normy DIN V 54900) [27]:

- chemický test (test na těžké kovy),
- test celkové biodegradace materiálu,
- test kompletní biodegradace za kompostovacích podmínek,
- ekologický test (nesmí obsahovat toxické plyny).

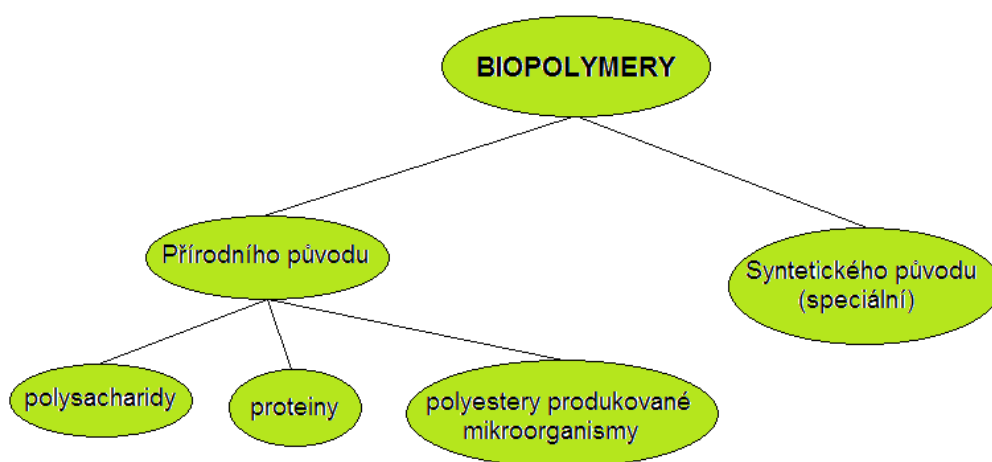
Jestliže plast splňuje všechny čtyři podmínky, je považován za kompostovatelný a je označen příslušnou značkou, viz obr. 2.5 a, b.



Obr. 2.5 a) symbol kompostovatelnosti v Americe [28],  
b) symbol kompostovatelnosti v Evropě [29], c) symbol recyklovatelnosti, univerzální značení,  
d) symbol recyklovatelnosti pro specifický plast [30]

Biodegradovatelnost je veřejností často zaměňována s recyklovatelností. Tyto termíny jsou často považovány za zaměnitelné, avšak recyklovatelnost má také svůj specifický symbol na výrobku (viz obr. 2.5 c). Univerzální recyklovaný symbol na výrobku značí, že je vyroben z recyklovaných materiálů, a sám o sobě je recyklovatelný, ale kompostovatelný není. Na obr. 2.5 d je znázorněn symbol recyklovatelnosti pro určitý druh plastu, ze kterého je výrobek vyroben.

Základní rozdělení biopolymerů je znázorněno na obr. 2.6.



Obr. 2.6 Základní rozdělení biopolymerů

## 2.2.2 Biopolymery přírodního původu

### Polysacharidy

Polysacharidy (celulóza, škrob) společně s monosacharidy a oligosacharidy tvoří jednu velkou skupinu, která se nazývá sacharidy. Tyto tři podskupiny sacharidů jsou zároveň nejrozšířenější organické látky na naší planetě a liší se od sebe svojí molární hmotností nebo počtem sacharidických jednotek (molekul). Spojením 2 až 10 monosacharidů acetalovou (glykosidickou) vazbou vzniknou oligosacharidy, sloučeniny s 10 a více monosacharidy zaujímají polysacharidy [31].

Přibližně 95 % biomasy vzniklé každoročně na Zemi je vytvořeno sacharidy.

Člověk využije asi 3 % a zbytek podléhá přírodní recyklaci. Polysacharidy, tvořící převážně tuto biomasu, mají v rostlinách dvě základní úlohy. Jednak mají sloužit jako zásoba energie (např. škrob) a jednak plnit stavební funkci (např. celulóza). Základní stavební jednotkou polysacharidů jsou hexosy D-mannosa, D-glukosa, D-galaktosa a D-fruktosa [31].

- **Celulóza**

Celulóza, zastarale řečeno buničina (z latinského slova cellula neboli buňka), je nejrozšířenější vysokomolekulární látkou a zároveň biopolymerem na Zemi, která se v podstatě objevuje v neomezeném množství, jelikož tvoří čtvrtinu až třetinu celého rostlinného světa. Ročně se na Zemi vytvoří přibližně 1,5 miliardy tun celulózy, která má schopnost samovolně se v přírodě rozložit a být nedílnou součástí přírodního cyklu. Celulóza se v přírodě nevyskytuje samostatně, je vždy doprovázena dalšími látkami, jako jsou například lignin, pektiny, hemicelulóza, vosky, atd [32], [23].

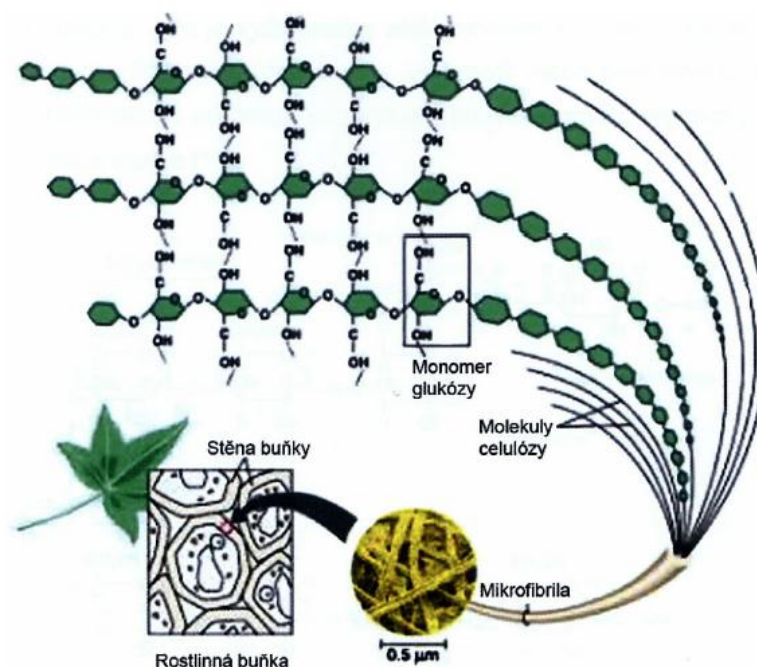
S ohledem na to, že celulóza se nachází ve všech rostlinách, je patrné, že její zdroje je možno volit takřka neomezeně, avšak závisí především na čistotě nebo formě, ve které je celulóza obsažena v rostlině a v jakém objemu se tato rostlina v přírodě vyskytuje (složení a produkce vybraných rostlinných vláken je uvedeno na obr. 2.4). Mezi nejpoužívanější zdroje celulózy patří především bavlna s obsahem celulózy až 92 % a dřevo s obsahem 50 % celulózy [32], [23].

Tab. 2.4 Roční produkce a základní chemické složení rostlinných vláken [33]

<b>Vlákn</b>	<b>Produkce</b> [10 <sup>3</sup> tun/rok]	<b>Celulóza</b> [%]	<b>Hemicelulóza</b> [%]	<b>Lignin</b> [%]	<b>Pektiny</b> [%]
<b>Bavlna</b>	18450	92	6	-	<1
<b>Juta</b>	2850	72	13	13	-
<b>Len</b>	850	81	14	3	4
<b>Sisal</b>	378	73	13	11	2
<b>Konopí</b>	214	74	18	4	1
<b>Kokos</b>	650	43	<1	45	4
<b>Ramie</b>	170	76	15	1	2
<b>Kopřiva</b>	-	40	28	17	8

Makromolekuly celulózy tvoří základní stavební materiál buněčných stěn všech fotosyntetizujících organismů. V průběhu fotosyntetických dějů dochází v rostlinách k nukleaci, prodlužování, vzájemnému shlukování a vytváření vyšších uspořádaných

celků, počínaje jemnými vlákny tzv. mikrofibrily shlukujících se do makrofibril a poté fibril, které tvoří právě onen stavební materiál buněčné stěny rostlin (viz obr. 2.7). Čistá celulóza není rozpustná v žádných rozpouštědlech, není termoplastická a zahřátím na vyšší teplotu se rozkládá [23], [32].



Obr. 2.7 Struktura celulózy a způsob jejího zabudování v rostlině [34]

Pro velké množství živočichů je celulóza nestravitelná a v potravě tvoří vlákninu. Mezi živočichy, kteří dokážou celulózu rozštěpit za pomoci symbiotických bakterií nacházejících se v trávicím traktu, patří především termiti a přežvýkavci [35].

### • Škrob

Škrob je typickým, nutričně nejvýznamnějším zásobním polysacharidem rostlinného původu (výjimkou jsou rostliny čeledi hvězdčovitých, kde roli škrobu zastává inulin). Po celulóze je druhým nejrozšířenějším polysacharidem. Je uložen ve formě škrobových zrn v různých částech rostliny a zároveň ji dodává energii pro její růst. Jakožto zásobní látka se vyskytuje v hlízách (brambory), v kořenech (tapioka, maniok), v semenech (cereálie, luskoviny) a v nejrůznějších plodech. Ve vodě tvoří koloidní roztoky [31], [36]. Škrob je z plodin získáván mechanickým způsobem - surovina je rozdrčena a škrobová zrna jsou separována vypíráním. Převážná část celosvětové výroby škrobu je používána především v potravinářském, textilním a farmaceutickém průmyslu, při výrobě lepenky a papíru a v současné době při výrobě biopolymeru [23].

Škrob je složen ze dvou odchylně uspořádaných složek (makromolekul) a to z amylopektinu a amylosy. **Amylosa** je polysacharid maltosového typu, vytvářející

nevětvený řetězec glukos s vazbami  $\alpha$ -(1→4). Obvykle tvoří 10 % až 20 % škrobového zrna, její relativní molekulová hmotnost se pohybuje v rozmezí od 150000 g/mol až do 750000 g/mol. Podle konformačního pohledu tvoří jednoduchou nebo dvojitou šroubovici, přičemž jednomu závitů odpovídá šest glukosových jednotek. Při kombinaci s jódem se barví do modra, ve vodě je rozpustná. Amylosa se rozlišuje podle tří typů A-, B-, V-. V průběhu krystalizace A-amylosy se vytváří složitá struktura dvojchodé šroubovice, B-amylosa obsahuje navíc uvnitř struktury molekuly vody, V-amylosa obsahuje ve vnitřním kanálku hydrofobní složku [31], [36], [37].

Amylopektin tvoří druhou část, tedy 80 % až 90 % škrobového zrna. Molekula amylopektinu je silně větvená, protože obsahuje vazby  $\alpha$ -(1→6) (isomaltosový článek). Silné větvení má za následek zabraňování vzniku šroubovité konformace, spirálovitě uspořádané části jsou zkrácené. Amylopektin má nejvyšší molekulovou hmotnost odpovídající přibližně  $10^6$  g/mol ÷  $10^8$  g/mol. Je nerozpustný ve studené vodě, ale v horké vodě bobtná a přechází v opalizující roztok. Barvení jódem je obtížnější, zbarvuje se do fialové až červenohnědé [31], [37].

## Proteiny

Proteiny (bílkoviny) spolu s nukleovými látky jsou přítomny ve všech buňkách a jsou tedy základní stavební jednotkou živé hmoty. Řadí se též do přírodních makromolekulárních látek, které jsou vytvořené kombinací dvaceti proteinogenních aminokyselin. Jedná se o řetězce  $\alpha$ -aminokyselin spojených mezi sebou peptidickou vazbou.

Proteiny mají v organismu nejrůznější funkce, mezi které patří [38], [39]:

- stavební (kolagen, keratin),
- katalytická (enzymy),
- regulační (hormony),
- transportní (hemoglobin),
- obrannou (protilátky),
- zdroj energie,
- zdroj pohybu.

Vlastnosti bílkovin jsou dány jejich strukturou a určují jejich funkci v organismu. Na struktuře závisí také rozpustnost ve vodných roztocích, při rozpustnosti tvoří koloidní roztoky. Bílkoviny se dělí na jednoduché (keratin, fibroin, kolagen, elastin, globulin) a složené (fosfoproteiny, hemoproteiny, lipoproteiny, glykoproteiny), přičemž jednoduché bílkoviny se skládají pouze z aminokyselin, složené bílkoviny obsahují navíc nebílkovinnou složku, tzv. prostetickou skupinu [37], [39].

Jeden z nejzákladnějších proteinů, který zajišťuje pružnost a pevnost tkání, je obsažen v kůži, šlachách, kostech, chrupavkách a tvoří přibližně třetinu všech bílkovin v živočišných organizmech, se nazývá kolagen. Kolagen obsahuje především ve svých molekulách množství glycinu, prolinu a hydroxyprolinu. Jeho tepelným zpracováním vzniká denaturovaný kolagen, známý spíše pod názvem želatina [37], [39].

Už po několik tisíciletí zužitkovávají lidé přírodní proteiny v podobě hedvábí, vlny, peří a srstí. V dnešní době se uskutečňuje spousta experimentů zabývajících se problematikou přírodních proteinů jako alternativního zdroje pro výrobu biodegradovatelných polymerů [23].

### **Polyestery produkované mikroorganismy**

Některé bakterie (např.: *alcaligenes eutrophus*, *ralstonia eutropha* nebo *bacillus megaterium*) mají schopnost přeměnit potravu bohatou na uhlík v biopolymery a ukládat je ve svých buňkách jako zásobní látku, podobně jako u rostlin škrob. Jako zdroj uhlíku se obvykle používají obnovitelné zdroje rostlinného původu, mezi které patří cukry, rostlinné oleje a škrob. Mohou se také používat odpadní materiály (substráty), které mají vysoké procento uhlíku, např.: syrovátka a melasa. Takto vzniklé biopolymery se nazývají polyhydroxyalkanoáty (PHA).

#### **• PHA**

PHA se chemicky dá popsat jako polyester. Svými mechanickými vlastnostmi je velice podobný polypropylen, na druhou stranu je však PHA zcela biodegradovatelný a zároveň biokompatibilní (v organismu nevyvolává nežádoucí reakce). V buňkách se PHA nacházejí v podobě cytoplazmatických inkluzí o velikosti 0,2  $\mu\text{m}$  - 0,5  $\mu\text{m}$ . Druh bakterie má vliv na velikost a počet granulí, které jsou následně po dosažení požadovaného objemu z bakterií extrahovány a očištěny [40], [41], [42], [43].

Druh PHA, který bude produkován mikroorganismem, je závislý na zdroji uhlíku, na substrátové specifitě PHA syntézy a na tom, jaké biochemické dráhy mohou být mikroorganismem využívány. Cena zdroje uhlíku má významný vliv pro průmyslové použití a podílí se také na konečné ceně výrobku. Proto je tedy zdrojová surovina jedním z parametrů, na který je kladen důraz při snižování ceny produktu [44]. Jestliže je jednoduchý cukr použit jako zdroj uhlíku, bylo vypočítáno, že na výrobu 1 kg PHA se spotřebuje 2,5 kg glukosy [45]. Snižováním cen biopolymeru se také zabývají vědecké týmy v České republice, a to především laboratoř biotechnologie a biomateriálů, která pracuje v rámci Centra materiálového výzkumu (CMV) na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně již několik let. Jako zdroj potravy pro mikroorganismy se zde používají odpadní oleje z Menzy (především fritovací oleje). Dále tu byl ověřen unikátní ekologický postup izolace biopolymeru z bakteriálních buněk, kde za 3 dny mohou



bakterie vyprodukovat ve 100-litrovém reaktoru necelé 3 kg čistého biopolymeru. Výtěžky je ještě možné pomocí úpravy kultivačních podmínek navýšit, a to i při zvýšení mechanických vlastností materiálu [40].

Existuje mnoho druhů PHA. Mezi ty nejznámější patří polyhydroxybutyrát (PHB) polyhydroxyvalerát (PHV) a jejich kopolymer polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV) a mnoho dalších [23]. PHB je jedním z druhů PHA, které byly zavedeny na trh v poměrně velkém množství vzhledem k ostatním monomerním jednotkám PHA. Za vyzdvižení stojí vlastnosti PHB, které jsou velice příbuzné polypropylen (viz tab 2.5). PHB je produkován bakterií rodu *Azotobacter*, je tuhý a odolný vůči oxidaci, vykazuje dobrou propustnost kyslíku. Odlišný od ostatních biopolymerů je tím, že ve vodě je nerozpustný a odolává hydrolyze [23], [46], [47].

Tab. 2.5 Porovnání vlastností PHB a jeho kopolymerů s vlastnostmi syntetických polymerů PP a PE-LD [2]

Vlastnosti	PHB	20V <sup>1</sup>	6HA <sup>2</sup>	PP	LDPE
Teplota tání [°C]	175	145	133	176	110
Teplota skelného přechodu [°C]	4	-1	-8	-10	-30
Krystalinita [%]	60	zn <sup>3</sup>	zn	50	50
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,25	zn	zn	0,91	0,92
Modul pružnosti v tahu [MPa]	3,5	0,8	0,2	1,5	0,2
Mez pevnosti [MPa]	40	20	17	38	10
Poměrné prodloužení při přetržení [%]	5	50	680	400	600

Poznámka: <sup>1</sup> poly(3-hydroxybutyrát-co-20 mol % hydroxyvalerátu)

<sup>2</sup> poly(3-hydroxybutyrát-co-6 mol % hydroxyalkanoátu) = 3 % 3-hydroxydecanoát, 3 % 3-hydroxydodecanoát, <1 % 3-hydroxyoctanoát, <1 % 5-hydroxydodecanoát

<sup>3</sup> zn = zanedbatelný

### 2.2.3 Syntetické biopolymery

Řada monomerů, vyskytujících se v přírodě, může být podrobena polymeraci. Touto cestou získané polymery je možno označit jako „syntetické biopolymery“, jelikož samy o sobě nejsou produktem živých organismů, ale vyznačují se vlastnostmi biopolymerů a jejich biodegradovatelností. Nejběžnějšími příklady polymerizovatelných

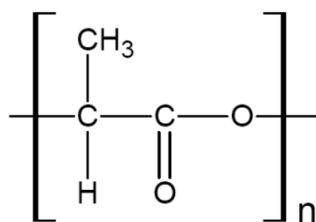
biomolekul jsou triglyceroly (triglyceridy), různé aminokyseliny a zejména kyselina laktidová (mléčná) [23].

- **PLA**

Kyselina polymléčná (polylaktidová) je označována zkratkou PLA. Z chemického hlediska jde o polyester (viz obr. 2.8). Jedná se o termoplastický polymer, který je možno připravit jak částečně krystalický tak i čistě amorfní. Oba druhy mají odlišné vlastnosti, podmínky přípravy a použití. Základní surovinou je kyselina mléčná, respektive její laktid, který vzniká např. fermentací cukrů nebo škrobů, jenž jsou zastoupeny např. v bramborách, kukuřici atd [23], [48].

Nejčastěji jsou označovány:

- D-PLA – syntetizován z D-Laktidu nebo z D-kyseliny mléčné,
- L-PLA – syntetizován z L-Laktidu nebo z L-kyseliny mléčné,
- DL-PLA – syntetizován z DL-Laktidu nebo z DL-kyseliny mléčné.



Obr. 2.8 Struktura PLA [2]

Polymer kyseliny mléčné může být zpracován na konečný produkt standardními technologickými procesy pro termoplasty jako je lisování, vstřikování, vyfukovací vytlačování a především vytlačování jako fólie, které se snadno tepelně tvarují. PLA je možné použít i pro výrobu vláken z taveniny či roztoku. Před zpracováním je potřeba PLA vysušit pro odstranění vlhkosti z polymeru. Pro použití v lékařství se přidávají aditiva jako např. hydroxyketony, zvyšující biokompatibilitu. Teplota pro vstřikování a vytlačování se pohybuje okolo 200 °C, teplota pro tvarování fólií je v rozsahu 80 °C až 110 °C. Teploty jsou nízké, aby nedošlo k degradaci materiálu [34], [48].

Molekulová hmotnost, nadmolekulární struktura a orientace molekul má vliv na mechanické vlastnosti. S rostoucí krystalinitou klesá poměrné prodloužení, naopak pevnost a modul pružnosti v tahu roste. Při vysokém stupni krystalinity je PLA zakalený a zhoršují se optické vlastnosti, naopak při nízkém stupni krystalinity je poměrně vysoce transparentní. PLA je odolný vůči vlhkosti, tukům a olejům, nerozpustný ve vodě, vyznačuje se dobrou odolností vůči UV záření a vysokou propustností plynů. Hustota se pohybuje okolo 1,24 g/cm<sup>3</sup>. PLA je také biodegradovatelný (vhodné je kompostování), ale také biokompatibilní. Podobá se vlastnostmi polyolefinům [34], [48].

## 2.2.4 Aplikační možnosti biopolymerů

Aktuální orientace na využití přírodních materiálů jako náhrady fosilních surovin má vést při udržení, anebo zlepšení vlastností materiálu, respektive výrobků k snížení jejich hmotnosti, snížení enviromentu, snížení ceny výrobku, zajištění jeho přírodního vzhledu, atd. Současně je použití přírodních materiálů významným prvkem trvale udržitelného rozvoje a v neposlední řadě je nesporně velmi důležité jako kladná reklama a prestiž pro dané odvětví, společnost a organizaci.

Nejzajímavějšími biopolymery, k využití do aplikačních možností, jsou biopolymery produkované mikroorganismy, jako je PHB a jeho kopolymery. Jejich vysoká cena ale příliš brzdí jejich uplatnění. Ještě významnějším biopolymerem je PLA, kde metody jeho výroby postoupily natolik, že se stává ekonomicky konkurenceschopným jiným komoditním plastům.

Tyto biopolymery našly svoje uplatnění v zemědělské výrobě na fólie (mulčovací nebo ochranné), kompostovatelné pytle, v obalové technice, při výrobě talířů, příborů, šálků, produktů osobní potřeby, výrobků pro rychlé občerstvení, atd. (viz obr. 2.9). Významnou roli zaujímají i v oblasti medicíny. Vyrábějí se z nich chirurgické šicí potřeby, implantáty, fixační pomůcky nebo prvky umožňující zapouzdření a řízené uvolňování léčiv [23]. Uplatnění nalezneme i v automobilovém průmyslu, kde se biopolymer vyztučuje přírodními vlákny, příkladem je např. boční polstrování u dveří, apod.



Obr. 2.9 Aplikační možnosti biopolymerů upraveno dle [25], [48], [49], [50]

## 3 Experimentální část

Experimentální část bakalářské práce se zabývá studiem fyzikálních, reologických (tokových) a mechanických vlastností kompozitních materiálů s biopolymerní matricí (viz kap. 3.1) a přírodními vlákny juty a kokosu (viz kap. 3.2). V první fázi experimentálního měření bylo nutné připravit kompozitní materiál granulací za studena (viz kap. 3.3), z něhož byla následně vstřikováním zhotovena zkušební tělesa v souladu s mezinárodními standardy pro hodnocení užitečných vlastností kompozitů (viz kap. 3.4).

### 3.1 Charakteristika použitých biopolymerních matic

K experimentálnímu měření byly vybrány dvě rozdílné biopolymerní matrice PLA a tzv. BioPE. Oba materiály jsou vyrobeny z obnovitelných zdrojů, lze je zpracovávat technologií vstřikování, avšak pouze materiál PLA podléhá biologickému rozkladu, tj. degradaci, při níž dochází k rozkladu polymeru působením biologických činitelů na oligomery až samotný monomer.

**PLA** (obchodního označení Biopolymer 3251D) je biopolymer získaný polymerací kyseliny mléčné (laktidu) a jako jeden z mála produktů firmy NatureWorks LLC je vhodný pro vstřikování tenkostěnných součástí. Kyselina polymléčná (Polylactic acid) je zcela kompostovatelným polymerem, což znamená, že má schopnost být v životním prostředí postupně štěpen účinky povětrnosti a mikrobiálních procesů na oligomery až samotný monomer. Výsledkem degradace je oxid uhličitý, voda a humus (hnojivo). Rychlost degradace závisí především na teplotě a vlhkosti, ale v případě PLA materiálu také na množství optických stereoisomerů D(+) a L(-). Základní vlastnosti polymerní matrice PLA 3251 D jsou uvedeny v tab. 3.1.

Tab. 3.1 Základní vlastnosti PLA [51]

PLA (Biopolymer 3251D)			
Vlastnosti	Hodnota	Jednotky	Metoda ASTM
Hustota	1,24	g/cm <sup>3</sup>	D792
Hmotnostní index toku taveniny MFR (190/2,16)	35	g/10min	D1238
Teplota tání	160 - 170	°C	D3418
Teplota skelného přechodu	55 - 65	°C	D3418
Nápětí na mezi kluzu	62	MPa	D638
Poměrné prodloužení na mezi kluzu	3,5	%	D638
Pevnost v ohybu	108	MPa	D790
Modul pružnosti v ohybu	3828	MPa	D790

**BioPE** (obchodního označení SHA 7260) je svého druhu první vysokohustotní polyethylen vyrobený z etanolu z cukrové třtiny, tedy z obnovitelných zdrojů, namísto fosilních surovin a je výsledkem dlouhodobých investic a inovací brazilské firmy Braskem do zařízení, která dokážou konvertovat etanol na polyethylen. Hlavním cílem produkce plastů z cukrové třtiny je podpora životního prostředí a snížení nákladů na výrobu polyethylenu, jehož cena se u produktů získaných petrochemickou cestou zvyšuje (s ohledem na rostoucí cenu ropy). Tyto polyethyleny jsou určeny zákazníkům, kteří vyhledávají výrobky šetrné k životnímu prostředí a záleží jim na udržitelné budoucnosti. BioPE SHA 7260 má obdobné užité i zpracovatelské vlastnosti jako polyethylen vyrobený z fosilních surovin (ropy). Základní vlastnosti BioPE jsou uvedeny v tab. 3.2.

Tab. 3.2 Základní vlastnosti BioPE [52]

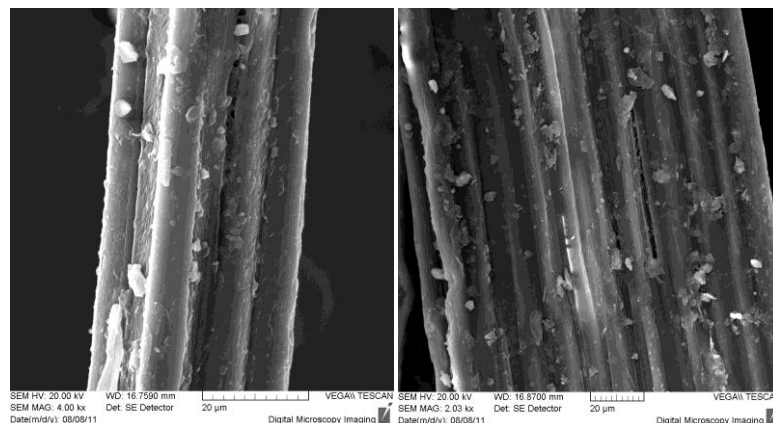
<b>BioPE (SHA 7260)</b>			
<b>Vlastnosti</b>	<b>Hodnota</b>	<b>Jednotky</b>	<b>Metoda ASTM</b>
<b>Hustota</b>	0,955	g/cm <sup>3</sup>	D792
<b>Hmotnostní index toku taveniny MFR (190/2,16)</b>	20	g/10min	D1238
<b>Nápětí na mezi kluzu</b>	29	MPa	D638
<b>Poměrné prodloužení na mezi kluzu</b>	7,2	%	D638
<b>Tvrdość Shore D</b>	64	-	D2240
<b>Modul pružnosti v ohybu</b>	1350	MPa	D790

### 3.2 Charakteristika použitých přírodních vláken

Pro studium fyzikálně mechanických vlastností biopolymerních kompozitů s přírodními vlákny bylo s ohledem na jejich nízkou cenu a z hlediska dostupnosti na trhu (v případě vysoké spotřeby vláken při průmyslové výrobě) použito vláken juty a kokosu.

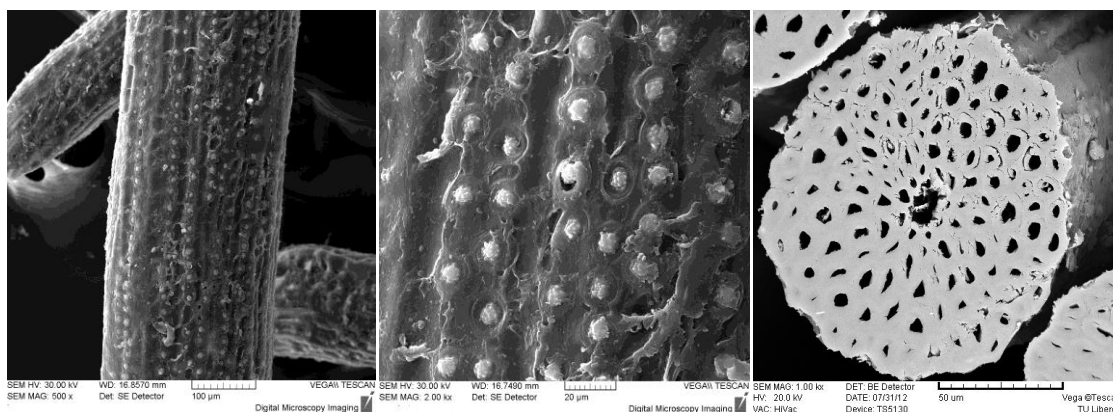
**Jutová vlákna** se zpracovávají z různých druhů jutovníků (lat.: chorchorus). Jutovník patří do jednoletých rostlin vyskytujících se ve vlhkých tropických podmínkách (Indie, Egypt, Čína, Bangladéš) a je nejlevnější přírodní surovinou. Jutovník dorůstá do výšky 5-ti metrů o průměru stonku 20 mm. Technické vlákno dosahuje délky 150 cm ÷ 400 cm, elementární části 1 mm ÷ 5 mm s tloušťkou 15 µm. Struktura elementárních vláken má nerýhovaný povrch s tupými konci, nepravidelně široký lumen a nepravidelný příčný řez (5 – 6 ti boký), viz obr. 3.1. Juta velmi dobře odolává mikroorganismům. Nevýhodou vláken juty je, že účinkem tepla, vlhka a světla se uvolňují elementární části a dochází k prášení. Tažnost vláken je kolem 1,7 %. Juta se sklízí převážně ručně mačetami, následné stonky juty se zbavují dřeviny na lámacích

strojích. Vlákna se pak namáčí vodou a zpracovávají na mnucích strojích [17], [33], [53].



Obr. 3.1 Vlákna juty (SEM)

**Kokosová vlákna** se získávají ze střední vrstvy oplodí kokosových ořechů. Kvalitní pružná vlákna se vyrábějí z nedozrálých ořechů. Kůra z oplodí se máčí několik měsíců v mořské vodě pro zaručení uvolnění svazků vláken z pektinového obalu. Poté následuje rozvolňování na jednotlivá vlákna k dalšímu použití. K největším producentům patří Srí Lanka a Indie. Elementární vlákna mají v příčném řezu polygonální tvar o délce  $0,3 \text{ mm} \div 1 \text{ mm}$  s příčným rozměrem  $12 \text{ µm} \div 14 \text{ µm}$  a na povrchu jsou porézní (viz obr. 3.2). Kokosová vlákna mají vysokou pevnost v oděru, jsou odolná proti hnilobě a dobře izolují proti hluku a horku [17], [33], [53].



Obr. 3.2 Vlákna kokosu včetně příčného řezu (SEM)

### 3.3 Příprava kompozitu granulací za studena

Krátkovláknový kompozitní materiál byl zhotoven technologií granulace za studena. Přírodní vlákna juty a kokosu byla u jejich dodavatelů podrobena úpravě, tj. zbavení nečistot, tuků, apod. Dříve, než mohlo dojít k samotné granulaci krátkovláknového kompozitu, byla přírodní vlákna na nožovém střížném mlýnu RETSCH SM 300 s cyklónovým odlučovačem (viz obr. 3.3 a) namleta na optimální

délku 0,5 mm až 2 mm [54] s otáčkami  $3000 \text{ min}^{-1}$  a se síty s lichoběžníkovými otvory 0,75 mm. Poslední částí přípravy rostlinných vláken před jejich zpracováním bylo sušení a to za účelem snížení obsahu jejich vlhkosti. Sušení probíhalo za podmínek  $80^\circ\text{C}$ , po dobu 2 až 4 hodin pomocí skříňové sušárny VENTICELL (viz obr. 3.3 b), která má nucenou cirkulaci vzduchu, zaručující homogenní rozložení teploty v procesu sušení. Takto upravená vlákna mohla být dále použita pro granulaci za studena. Ke granulaci za studena byla použita granulační linka ZAMAK EHP – 2x130di (viz obr. 3.3 c), tvořená dvoušnekovým extrudérem se segmentovými šneky, plastikační komorou, granulační hlavou na struny, vodní lázní, vodícími válečky, ventilátorem a nožovým mlýnem s podavači na sekání struny. Vstupním materiálem pro granulaci za studena byly biopolymerní matrice (BioPE, PLA) a upravená rostlinná vlákna. Biopolymerní matrice byla vložena do násypky vytlačovacího stroje, odkud byl materiál dávkován do tavicí komory, kde byl účinkem teplotního ohřevu a tlaku, vyvolaného rotací šneku, plastifikován. Rostlinná vlákna byla dávkována v množství 10 hm. %, 20 hm. % a 30 hm. % v oblasti přední pozice šneku, aby nedošlo k jejich tepelné degradaci a k poškození smykovým namáháním při hnětení a plastikaci materiálu. Vytlačovaná struna se po ochlazení ve vodní lázni sekala na požadovanou délku (granulát). Výsledkem granulace za studena byl granulát složený z biopolymerní matrice BioPE či PLA vyztužené rostlinnými vlákny juty nebo kokosu s obsahem 10 hm. % ÷ 30 hm. %.



Obr. 3.3 a) Střížný mlýn RETSCH SM 300 b) sušárna VENTICELL  
c) granulační linka ZAMAK

### 3.4 Výroba zkušebních těles vstřikováním

Z připraveného granulátu kompozitního materiálu byla na vstřikovacím stroji Arburg 270 S 400-100 (viz obr. 3.4) zhotovena víceúčelová zkušební tělesa typu A (ve tvaru oboustranných lopatek) v souladu s ČSN EN ISO 3167. Zkušební tělesa jsou určena pro stanovení tahových vlastností materiálu a jednoduchým obráběním z nich



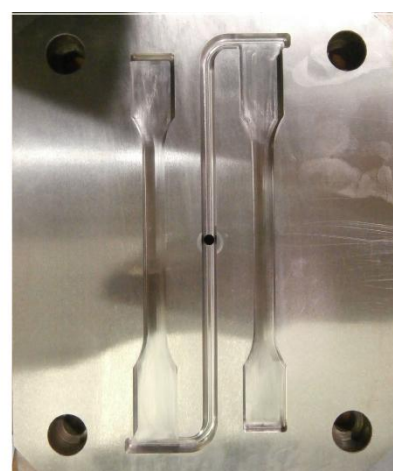
bylo možné získat také zkušební tělesa ve tvaru hranolu pro hodnocení dalších mechanických vlastností, např. při zatěžování v ohybu nebo rázovém namáhání. Před vlastním procesem vstřikování bylo nutné granulát sušit (v důsledku navlhavosti přírodních vláken, PLA matrice a způsobu granulace za studena) a to za podmínek 50 °C, po dobu 2 až 4 hodin. Zkušební tělesa byla vstřikována podle obecných principů v souladu s mezinárodním předpisem ISO 294-1 za technologických podmínek uvedených v tab. 3.3. K výrobě zkušebních těles byla použita univerzální dvoudesková vstřikovací forma s výměnnou tvarovou deskou (tvárnici), odpovídající tvaru víceúčelového zkušebního tělesa dle ČSN EN ISO 3167 a s filmovým ústím vtoku (viz obr. 3.4). Všechna zkušební tělesa po výrobě byla kondicionována a také zkoušena při standardních podmínkách 23/50 dle ČSN EN ISO 291.

Tab. 3.3 Technologické podmínky vstřikování

Tab. 6.6 Technologické podmínky vstřikování

Parametr	Hodnota	Jednotka
Teplota taveniny (viz teplotní profil tavící komory)	180 ÷ 190	°C
Teplota temperačního média formy	40	°C
Doba cyklu	60	s
Doba dotlaku	40	s
Velikost dotlaku	40	MPa
Velikost dávky	40	cm <sup>3</sup>
Bod přepnutí na dotlak	16	cm <sup>3</sup>
Vstřikovací rychlost	30	cm <sup>3</sup> /s

Teplotní profil tavící komory stroje					
Násypka	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	tryska
40 °C	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C	190 °C



Obr. 3.4 Vlevo vstřikovací stroj Arburg 270 S 400-100, vpravo univerzální dvoudesková vstřikovací forma



### 3.5 Analýza užitečných vlastností kompozitů

V souladu se zadáním bakalářské práce byly stanoveny a následně hodnoceny fyzikální a mechanické vlastnosti biokompozitních výstřiků v závislosti na typu biopolymerní matrice, přírodních vláken a jejich množství. Užitečné vlastnosti materiálu byly stanoveny v souladu s mezinárodními předpisy ISO a s ohledem na zpracovatelnost materiálu byla hodnocena také tekutost tavenin kompozitů s příslušnou polymerní maticí v závislosti na množství a typu přírodních vláken, stanovením objemového indexu toku taveniny.

#### 3.5.1 Stanovení hustoty

Aplikace přírodních vláken a biopolymerů je významnou materiálovou obměnou, která jak již bylo v úvodu bakalářské práce naznačeno, směřuje také do oblasti automobilového průmyslu. V této oblasti průmyslového odvětví je snahou snižovat hmotnost všech částí automobilů, a to s ohledem na požadavek nízké spotřeby energie, což je důležité zvláště nyní, kdy ceny ropy stále stoupají. Z tohoto důvodu je hodnocena také hustota kompozitních výstřiků (ovlivňující jejich hmotnost při zachování konstantního objemu tělesa). Hustota výstřiků byla stanovena dle ČSN EN ISO 1183-1 imerzní metodou, tj. vážením vzorku na vzduchu a v imerzní kapalině pomocí analytických vah se speciální konstrukcí (viz obr. 3.5) [55].



Obr. 3.5 Analytické hustotní váhy AND GF 300

Jako imerzní kapaliny bylo použito methanolu s hustotou  $790 \text{ kg/m}^3$  při teplotě  $23^\circ\text{C}$ . Jako vzorek byla použita část zkušební tělesa o hmotnosti větší než  $1 \text{ g}$ . Hustota vzorků byla vypočtena dle rovnice (1) a jejich průměrné hodnoty se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 3.4.

$$\rho_s = \frac{m_{s,A} \times \rho_{IL}}{m_{s,A} - m_{s,IL}} \quad (1)$$

kde je:

$\rho_s$	hustota zkušební vzorku o teplotě 23 °C	[kg/m <sup>3</sup> ]
$m_{s,A}$	zdánlivá hmotnost zkušební vzorku na vzduchu	[kg]
$m_{s,IL}$	zdánlivá hmotnost zkušební vzorku v imerzní kapalině	[kg]
$\rho_{IL}$	hustota imerzní kapaliny o teplotě 23 °C	[kg/m <sup>3</sup> ]

Tab. 3.4 Hustota kompozitních výstřiků

Hustota [kg/m <sup>3</sup> ]			
Šarže		BioPE	PLA
Bez vláken		939,0 ± 2,2	1247,2 ± 1,4
Juta	10 %	943,9 ± 0,8	1254,8 ± 1,6
	20 %	952,2 ± 1,9	1260,2 ± 1,0
	30 %	960,9 ± 0,3	1260,5 ± 0,9
Kokos	10 %	947,5 ± 1,6	1247,9 ± 0,8
	20 %	962,0 ± 1,4	1254,0 ± 1,6
	30 %	970,8 ± 2,6	1261,6 ± 2,3

### 3.5.2 Stanovení tokových vlastností

Znalost tokových vlastností a reologického chování tavenin polymerů je velmi důležitá jak pro výrobce surovin, tak pro jejich zpracovatele, výrobce strojů a nástrojů (forem). V této bakalářské práci byly porovnávány tokové vlastnosti tavenin kompozitů stanovením objemového indexu toku taveniny (MVR). Měření bylo provedeno na kapilárním výtlačném plastometru fy. Ceast S.p.A. (viz obr. 3.6) v souladu s normou ČSN EN ISO 1133-1 [56].



Obr. 3.6 Kapilární výtlačný plastometr fy. Ceast S.p.A.

Stanovení objemového indexu toku taveniny spočívalo v umístění granulátu do vyhřívaného válce (190 °C), kde byl po dobu 300 s předehříván a poté působením

pístu se závažím (2,16 kg) vytlačován z trysky po předem stanovené délce měření (dráze pohybu pístu 25 mm). Na základě délky (dráhy) pohybu pístu, průměrného průřezu pístu a válce a času potřebného k vytlačení taveniny plastu byl zjištěn objemový index toku taveniny, viz rovnice (2). Měření probíhalo zcela automaticky na základě předvolených hodnot.

$$MVR_{(190/2,16)} = \frac{S \cdot t_{ref} \cdot l}{t} = \frac{427 \cdot l}{t} \quad (2)$$

kde je:

S	průměrný průřez pístu a válce (= 0,711 cm <sup>2</sup> )	[cm <sup>2</sup> ]
t <sub>ref</sub>	referenční čas (600 s)	[s]
l	stanovená vzdálenost, kterou urazí píst	[cm]
t	doba, za kterou urazí píst stanovenou vzdálenost	[s]

Měření probíhalo na deseti vzorcích od každého druhu materiálu, výsledné průměrné hodnoty se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 3.5.

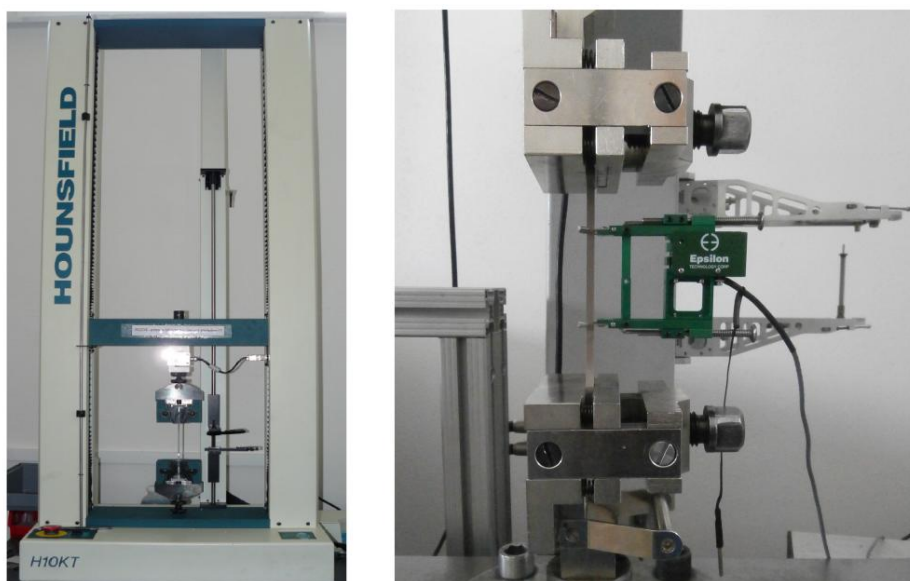
Tab. 3.5 Průměrné hodnoty objemového indexu toku taveniny kompozitních výstřiků

MVR [cm <sup>3</sup> /10min]			
Šarže		BioPE	PLA
Bez vláken		26,6 ± 0,1	32,2 ± 0,3
Juta	10 %	22,9 ± 0,1	23,6 ± 0,4
	20 %	18,5 ± 0,1	15,4 ± 0,5
	30 %	14,9 ± 0,3	13,4 ± 0,7
Kokos	10 %	22,4 ± 0,2	31,3 ± 0,6
	20 %	17,7 ± 0,2	21,6 ± 0,3
	30 %	14,9 ± 0,2	19,3 ± 0,4

### 3.5.3 Stanovení tahových vlastností

Tahovou zkouškou se zjišťují nejdůležitější mechanické vlastnosti plastů. Tato zkouška slouží k hodnocení plastů při jednoosém tahovém zatížení. Měření tahových vlastností zkušebních vzorků (napětí a poměrné prodloužení) bylo provedeno na víceúčelovém trhacím zařízení HOUNSFIELD H10KT s průtahoměrem 100RC, softwarem QMAT a se snímací hlavou měřící sílu do velikosti 10kN (viz obr. 3.7). Zkušební těleso bylo protahováno ve směru podélné osy až do jeho přetržení za konstantní rychlosti zkoušení 50 mm/min dle podmínek ČSN EN ISO 527-2 [57]. Stanovila se tak závislost změny délky vzorku na síle, která byla vyvinuta, resp. závislost napětí na poměrném prodloužení vzorku (viz obr. 3.8 až obr. 3.10), která byla zaznamenávána softwarem QMAT. Měření modulu pružnosti v tahu bylo provedeno na zařízení TiraTest 2300 s průtahoměrem Epsilon (viz obr. 3.7) při rychlosti zkoušení

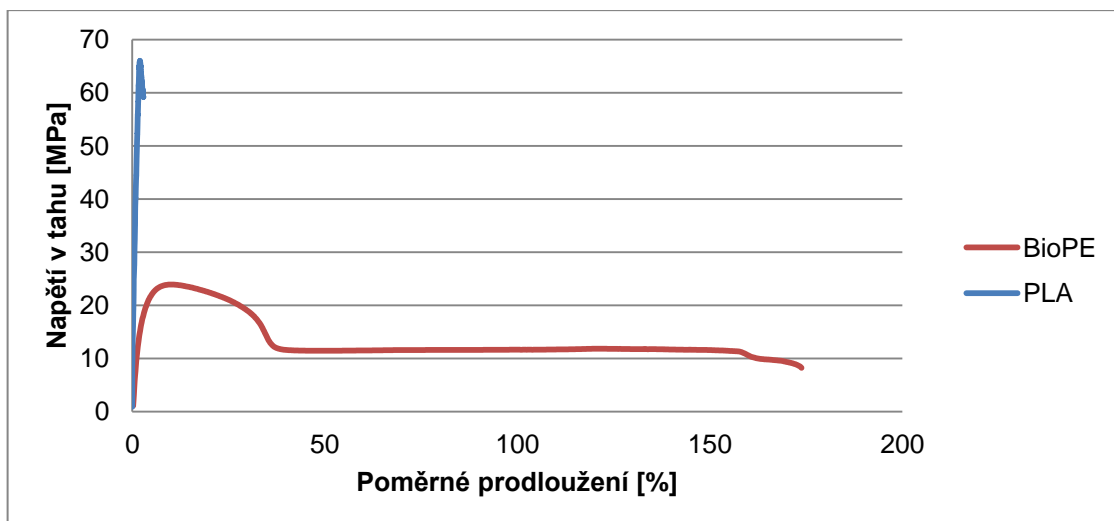
1 mm/min. Modul pružnosti v tahu byl stanoven z naměřených hodnot napětí a poměrného prodloužení 0,05 % a 0,25 % (určený tedy jako sečna křivky napětí/poměrné prodloužení) v souladu s normou ČSN EN ISO 527-1 [57]. Pro každou šarži zkoušeného materiálu bylo použito 5 zkušebních těles. Průměrné hodnoty vybraných mechanických vlastností (napětí na mezi kluzu, které je totožné s mezí pevnosti, poměrné prodloužení při přetržení a modul pružnosti v tahu) jsou zobrazeny v tab. 3.6.



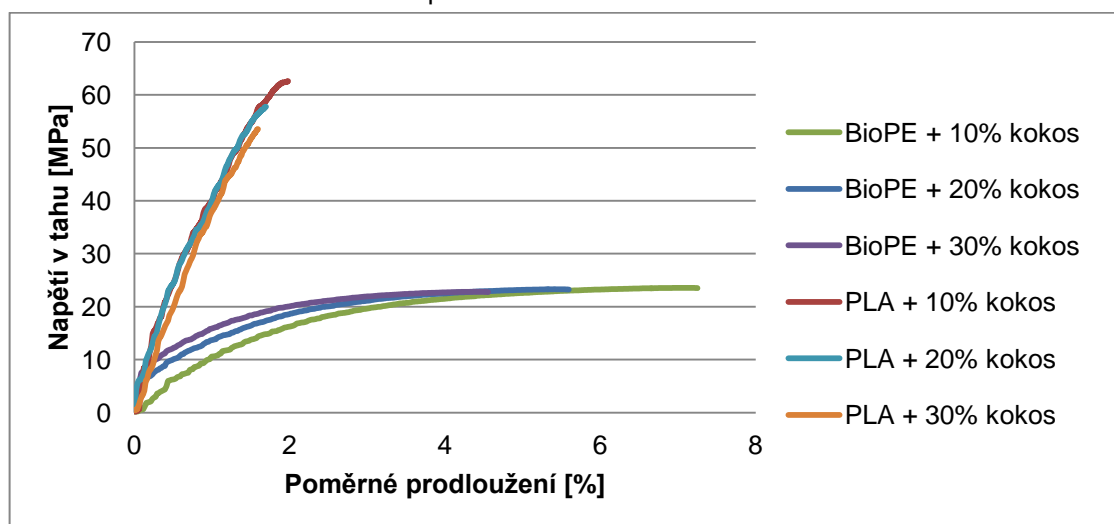
Obr. 3.7 Vlevo víceúčelové trhací zařízení HOUNSFIELD H10KT, vpravo uchycení vzorku pro stanovení modulu pružnosti v tahu (zařízení TiraTest 2300)

Tab. 3.6 Průměrné mechanické vlastnosti kompozitních výstřiků při zkoušce tahem

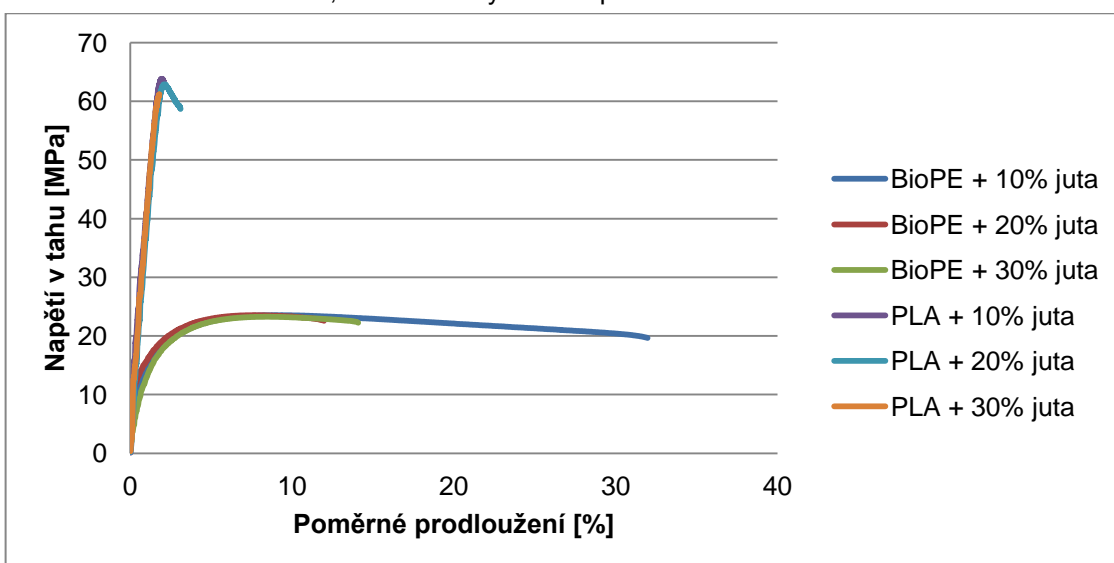
BioPE		$\sigma_m = \sigma_y$ [MPa]	$\epsilon_b$ [%]	$E_t$ [MPa]
Bez vláken		24,0 ± 0,6	177,0 ± 21,3	894 ± 11
Juta	10 %	23,5 ± 0,3	35,3 ± 15,4	942 ± 33
	20 %	23,4 ± 0,4	15,1 ± 2,4	1028 ± 19
	30 %	23,3 ± 0,2	12,9 ± 0,8	1101 ± 15
Kokos	10 %	23,4 ± 0,4	20,0 ± 0,9	952 ± 19
	20 %	23,1 ± 0,3	5,7 ± 0,8	1071 ± 19
	30 %	22,9 ± 0,3	4,6 ± 1,0	1182 ± 8
PLA		$\sigma_m = \sigma_y$ [MPa]	$\epsilon_b$ [%]	$E_t$ [MPa]
Bez vláken		66,0 ± 2,1	3,5 ± 0,8	3394 ± 94
Juta	10 %	63,7 ± 1,0	2,3 ± 0,5	3780 ± 240
	20 %	62,7 ± 0,8	2,2 ± 0,6	3875 ± 112
	30 %	61,5 ± 1,7	1,7 ± 0,2	3876 ± 149
Kokos	10 %	61,7 ± 1,7	2,0 ± 1,7	3614 ± 65
	20 %	57,6 ± 0,5	1,6 ± 0,1	3852 ± 127
	30 %	56,0 ± 2,6	1,6 ± 0,1	3974 ± 126



Obr. 3.8 Závislost napětí na poměrném prodloužení u čistého BioPE a PLA při tahovém zatěžování



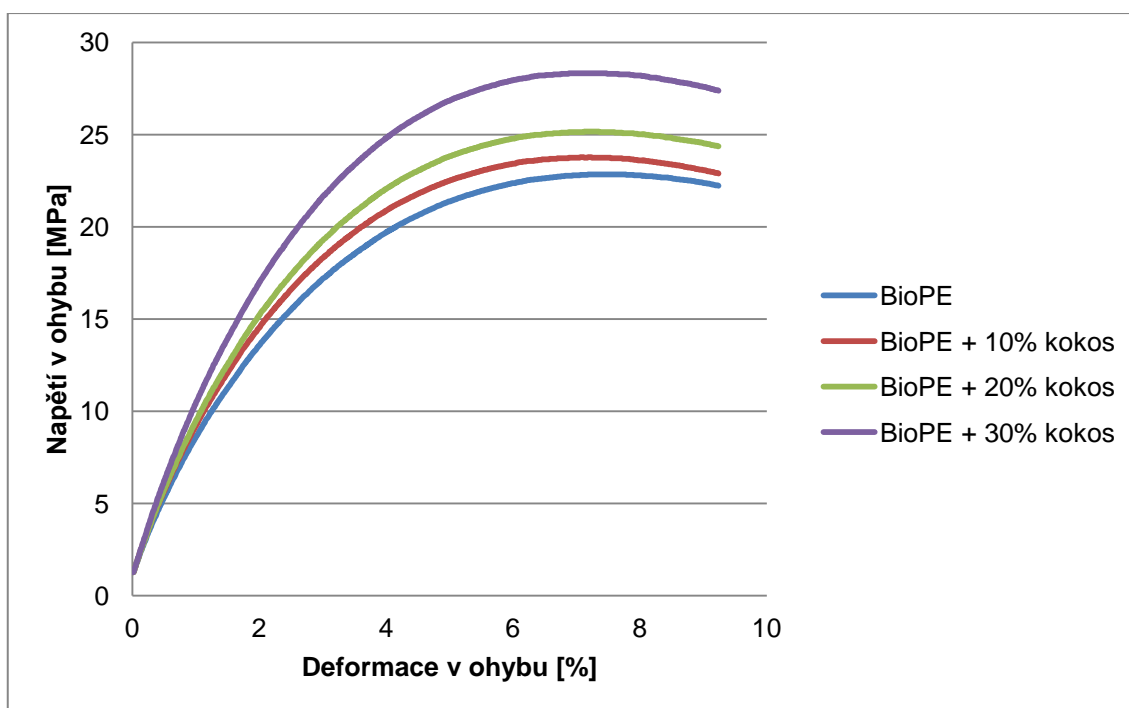
Obr. 3.9 Závislost napětí na poměrném prodloužení u kompozitů s biopolymerní matricí BioPE, PLA a vlákny kokosu při tahovém zatěžování



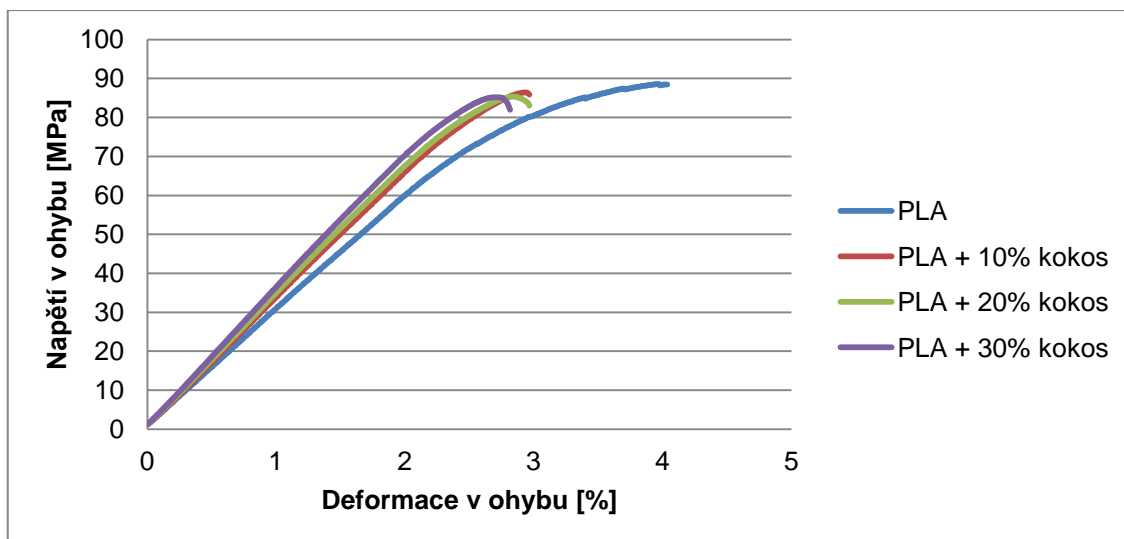
Obr. 3.10 Závislost napětí na poměrném prodloužení u kompozitů s biopolymerní matricí BioPE, PLA a vlákny juty při tahovém zatěžování

### 3.5.4 Stanovení ohybových vlastností

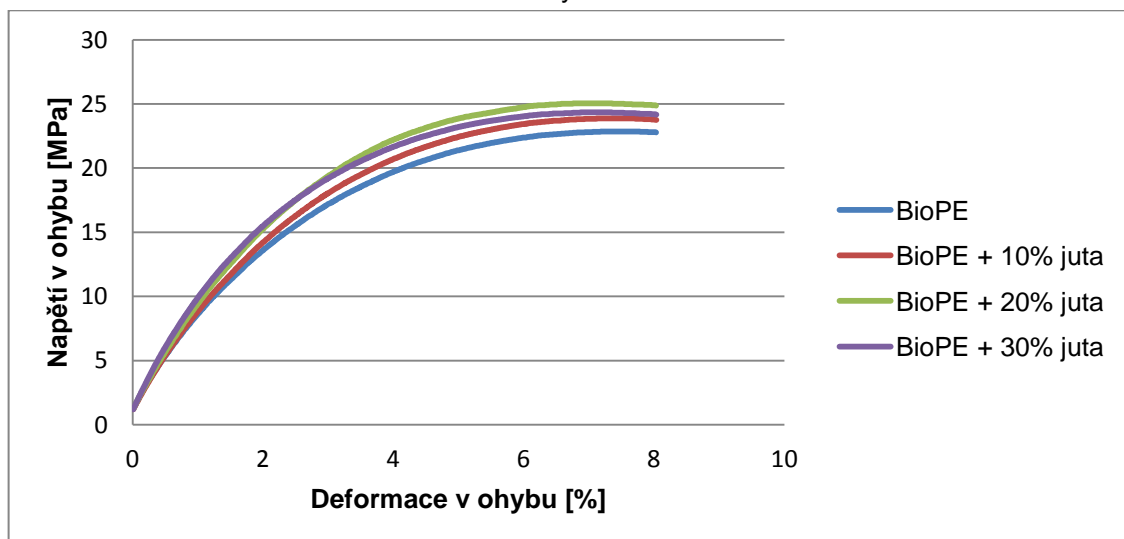
Ohybová zkouška slouží k hodnocení chování zkušebních těles při namáhání ohybem. S její pomocí lze určit pevnost v ohybu i další závislosti mezi napětím a deformací při stanovených podmínkách v souladu s ČSN EN ISO 178 [58]. Zkušební vzorky o rozměru (80 x 10 x 4 mm) byly vytvořeny obrobením ze střední části víceúčelového zkušebního tělesa v souladu s ISO 20753. Měření ohybových vlastností pěti zkušebních vzorků po šaržích každého materiálu, bylo provedeno na zařízení HOUNSFIELD H10KT se snímací hlavou do velikosti 500 N. Zkušební těleso bylo umístěno jako nosník na dvou podpěrách (vzdálenost podpěr 64 mm) a zatěžováno konstantní rychlostí trnu působícího uprostřed rozpětí podpěr tak dlouho, dokud nebyla dosažena předem stanovená hodnota deformace (za mezí pevnosti v ohybu). Zkouška probíhala za konstantní rychlosti 2 mm/min. Průměrné hodnoty napětí v ohybu a modulu pružnosti v ohybu se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 3.7. Během zkoušky byla zaznamenávána závislost napětí v ohybu ( $\sigma_f$ ) na deformaci ohybem ( $\epsilon_f$ ) viz obr. 3.11 až obr. 3.14. Modul pružnosti v ohybu byl stanoven v souladu s ČSN EN ISO 178 z hodnot napětí a průhybu, odpovídající daným hodnotám deformace ohybem 0,05 % a 0,25 %.



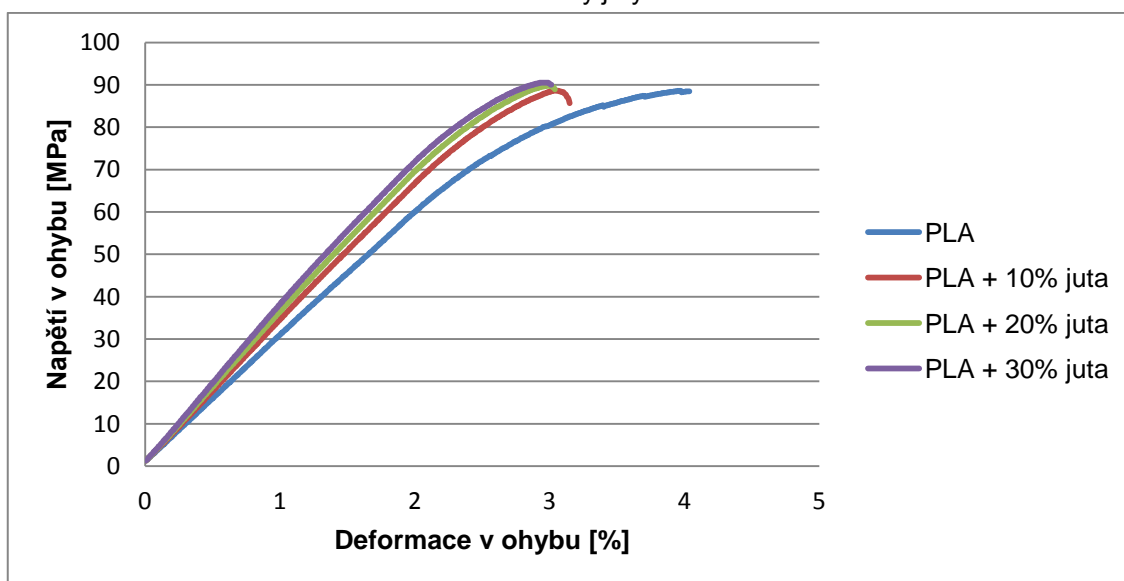
Obr. 3.11 Závislost napětí v ohybu na deformaci u kompozitu s biopolymerní matricí BioPE a vlákný kokosu



Obr. 3.12 Závislost napětí v ohybu na deformaci u kompozitu s biopolymerní matricí PLA a vlákný kokosu



Obr. 3.13 Závislost napětí v ohybu na deformaci u kompozitu s biopolymerní matricí BioPE a vlákný juta



Obr. 3.14 Závislost napětí v ohybu na deformaci u kompozitu s biopolymerní matricí PLA a vlákný juta

Tab. 3.7 Průměrné hodnoty ohybových vlastností kompozitních výstřiků

Šarže		BioPE		PLA	
		$\sigma_{fm}$ [MPa]	$E_f$ [MPa]	$\sigma_{fm}$ [MPa]	$E_f$ [MPa]
Bez vláken		23,3 ± 0,1	888 ± 26	91,9 ± 3,0	3168 ± 115
Juta	10%	24,3 ± 0,6	944 ± 40	90,1 ± 0,6	3423 ± 37
	20%	25,3 ± 0,6	1005 ± 53	91,2 ± 0,8	3636 ± 68
	30%	25,0 ± 0,5	1089 ± 23	91,4 ± 1,0	3846 ± 45
Kokos	10%	24,2 ± 0,1	978 ± 22	87,7 ± 1,5	3366 ± 20
	20%	25,5 ± 0,1	990 ± 11	86,9 ± 0,8	3474 ± 49
	30%	27,6 ± 0,7	1089 ± 39	91,4 ± 1,0	3618 ± 40

### 3.5.5 Stanovení rázové houževnatosti Charpy

Stanovení rázové houževnatosti ( $a_{cu}$ ) je provedeno za standardních podmínek i za bodu mrazu metodou Charpy ISO 179-1/1eA. Před samotným započítáním zkoušky bylo nutné přístroj (Ceast Resil 5.5, viz obr. 3.15) kalibrovat a seřadit tak, aby při nárazu kladiva došlo k dotyku s celou tloušťkou zkušební tělesa. Poté následoval ráz kladiva tzv. na slepo (bez zkušební tělesa) k zjištění ztráty energie mechanickým třením a odporem vzduchu. Ke stanovení rázové houževnatosti bylo zvoleno kladivo s nominální energií ( $E_{nom}$ ) 2 J (energie spotřebovaná k přeražení zkušební tělesa musí ležet v toleranci 10 % až 80 % potenciální energie kladiva). Rázová houževnatost byla stanovena na zkušebních tělesech předepsaných rozměrů (80 x 10 x 4 mm) dle ČSN EN ISO 179, které byly zhotoveny z víceúčelových těles typu A dle ČSN EN ISO 3167 a kondicionovány ve standardním prostředí 23/50. Stanovení rázové houževnatosti Charpy bylo provedeno při teplotě (kondicionování) +23 °C a -35 °C (s ohledem na možné využití kompozitních výstřiků v automobilovém průmyslu, kde jsou hodnoceny rázové charakteristiky polymerů také za minusových teplot - bodu mrazu). Rázové kladivo bylo zajištěno do výchozí pozice a zkušební těleso se umístilo vodorovně na podpěry tak, aby střed tělesa ležel v dráze kladiva. Po uvolnění kladiva bylo zkušební těleso přeraženo a zaznamenána energie potřebná k přeražení zkušební tělesa. Všechna tělesa byla přeražena typem přeražení C (tzv. úplné přeražení) [59].

Z energie potřebné k přeražení zkušební tělesa se pro každý vzorek dle rovnice (3) vypočítala rázová houževnatost.

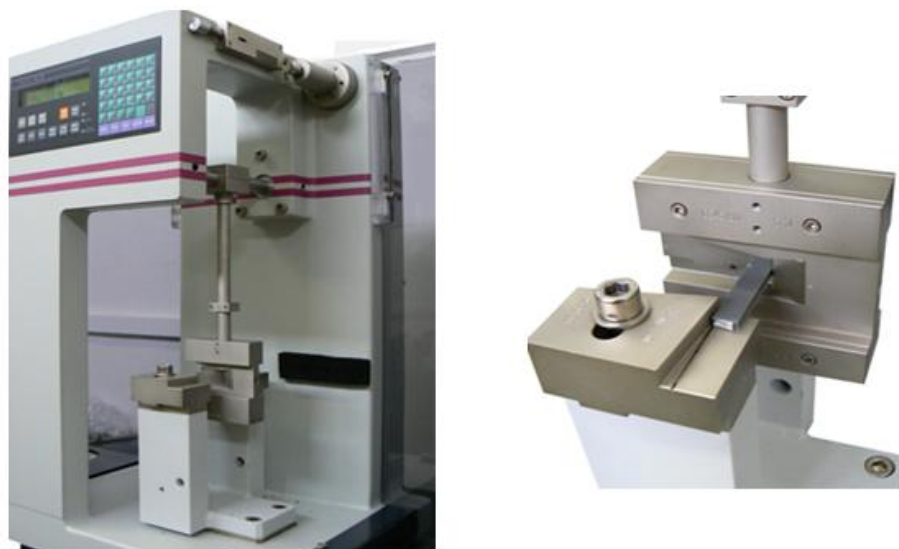


$$a_{cU} = \frac{E_c}{h \cdot b} \times 10^3 \quad (3)$$

kde je:

$a_{cU}$	rázová houževnatost Charpy	[kJ/m <sup>2</sup> ]
$E_c$	korigovaná energie spotřebovaná při přeražení zkušebního tělesa	[J]
$h$	tloušťka zkušebního tělesa	[mm]
$b$	šířka zkušebního tělesa	[mm]

Rázová houževnatost se stanovila pouze pro kompozit s polymerní matricí PLA (u kompozitů s matricí PE byla stanovena vrubová houževnatost, neboť při hodnocení rázové houževnatosti nedošlo k přeražení zkušebních těles). Celkový počet zkušebních těles byl 10. Průměrné hodnoty rázové houževnatosti Charpy se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 3.8.



Obr 3.15 Přístroj Ceast Resil 5.5

Tab. 3.8 Průměrné hodnoty  $E_c$  a  $a_{cU}$  pro kompozitní výstřik s PLA matricí

PLA					
Šarže		23 °C		-35 °C	
		$E_c$ [J]	$a_{cU}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	$E_c$ [J]	$a_{cU}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]
Bez vláken		0,75 ± 0,09	18,8 ± 2,3	1,00 ± 0,10	25,1 ± 2,5
Juta	10 %	0,62 ± 0,06	15,6 ± 1,5	0,85 ± 0,05	21,2 ± 1,3
	20 %	0,60 ± 0,05	15,1 ± 1,2	0,70 ± 0,07	17,6 ± 1,8
	30 %	0,53 ± 0,06	13,3 ± 1,4	0,68 ± 0,11	16,9 ± 2,7
Kokos	10 %	0,42 ± 0,07	10,6 ± 1,7	0,48 ± 0,04	12,1 ± 0,9
	20 %	0,36 ± 0,03	9,0 ± 0,8	0,41 ± 0,05	10,2 ± 1,2
	30 %	0,34 ± 0,04	8,6 ± 0,9	0,45 ± 0,05	11,4 ± 1,3

### 3.5.6 Stanovení vrubové houževnatosti Charpy

Jestliže nedojde k přeražení zkušební tělesa rázovou houževnatostí, zeslabí se zkušební těleso vrubem a hodnotí se vrubová houževnatost materiálu. Princip vrubové houževnatosti je stejný jako princip rázové houževnatosti, viz kap. 3.5.5 (nominální energie kladiva 0,5 J). Jediným rozdílem je opatření zkušební tělesa vrubem typu A dle ČSN EN ISO 179-1, který byl zhotoven na mechanické vrubovačce CEAST s digitálním mikrometrem s přesností 0,001 mm (viz obr 3.16). Vrubová houževnatost byla vypočítána z rovnice (4) [59].

$$a_{cA} = \frac{E_c}{h \cdot b_N} \times 10^3 \quad (4)$$

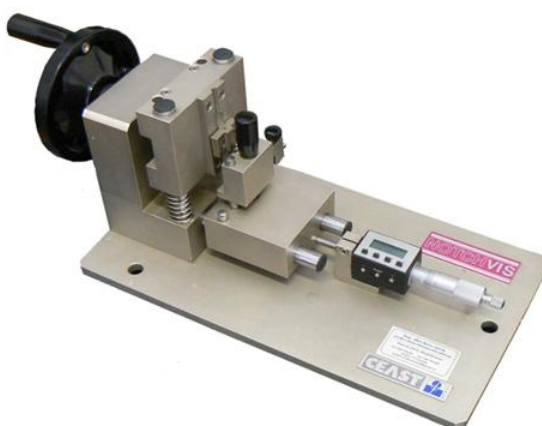
kde je:

$a_{cA}$	vrubová houževnatost Charpy s vrubem typu A	[kJ/m <sup>2</sup> ]
$E_c$	korigovaná energie spotřebovaná při přeražení zkušební tělesa	[J]
$h$	tloušťka zkušební tělesa	[mm]
$b_N$	šířka zkušební tělesa pod vrubem	[mm]

Vrubová houževnatost byla zjišťována na 10 zkušebních tělesech kompozitních materiálů s biopolymerní matricí PE. Průměrné hodnoty vrubové houževnatosti Charpy se směrodatnými odchylkami jsou zaznamenány v tab. 3.9.

Tab. 3.9 Průměrné hodnoty  $E_c$  a  $a_{cA}$  pro kompozitní výstřik s BioPE matricí

BioPE					
Šarže		23 °C		-35 °C	
		$E_c$ [J]	$a_{cA}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	$E_c$ [J]	$a_{cA}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]
Bez vláken		0,08 ± 0,01	2,5 ± 0,2	0,09 ± 0,01	3,0 ± 0,3
Juta	10 %	0,08 ± 0,01	2,7 ± 0,3	0,09 ± 0,01	2,8 ± 0,3
	20 %	0,08 ± 0,01	2,6 ± 0,3	0,07 ± 0,01	2,2 ± 0,3
	30 %	0,10 ± 0,00	3,1 ± 0,1	0,08 ± 0,01	2,6 ± 0,3
Kokos	10 %	0,09 ± 0,01	2,8 ± 0,2	0,08 ± 0,01	2,5 ± 0,3
	20 %	0,09 ± 0,01	2,7 ± 0,3	0,07 ± 0,01	2,3 ± 0,5
	30 %	0,10 ± 0,01	3,2 ± 0,3	0,07 ± 0,01	2,1 ± 0,4



Obr. 3.16 Mechanická vrubovačka CEAST s digitálním mikrometrem

### 3.5.7 Stanovení tvrdosti Shore

Měření tvrdosti zkušebních vzorků bylo provedeno na tvrdoměru Shore (viz obr. 3.17). Podle normy byla zvolena metoda „D“, jelikož naměřené hodnoty tvrdosti ležely v oblasti, kde je tato metoda vhodná.

Postup měření byl v souladu s normou ČSN EN ISO 868 [60]. Zkušební těleso bylo umístěno na rovné a tvrdé zkušební podložce. Kolmo k jeho povrchu byla přitlačena opěrná patka tvrdoměru, kterou přesahuje pružně uložený hrot, který se vtlačí do vzorku. Pružina má kalibrovanou tuhost a velikost síly, kterou hrot na těleso působí, je pak dána hloubkou vniknutí. Hodnota tvrdosti je odečítána přímo ze zařízení po zaznění signálu (po 15-ti s). Měření probíhalo na deseti místech vzorku ve vzdálenosti minimálně 12 mm od okraje vzorku a vzdálenost vpichů byla minimálně 6 mm. Aby byla dosažena normou stanovená minimální tloušťka zkušebního tělesa 6 mm, byly položeny na sebe dvě vrstvy zkušebních těles o tloušťce 4 mm. Tvrdoměr byl umístěn ve stojanu, tím byla zajištěna kolmost hrotu na vzorek i dostatečný přítlak.



Obr. 3.17 Tvrdoměr Shore D s vodicím stojánkem

Střední hodnoty tvrdosti Shore D včetně jejich směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 3.10.

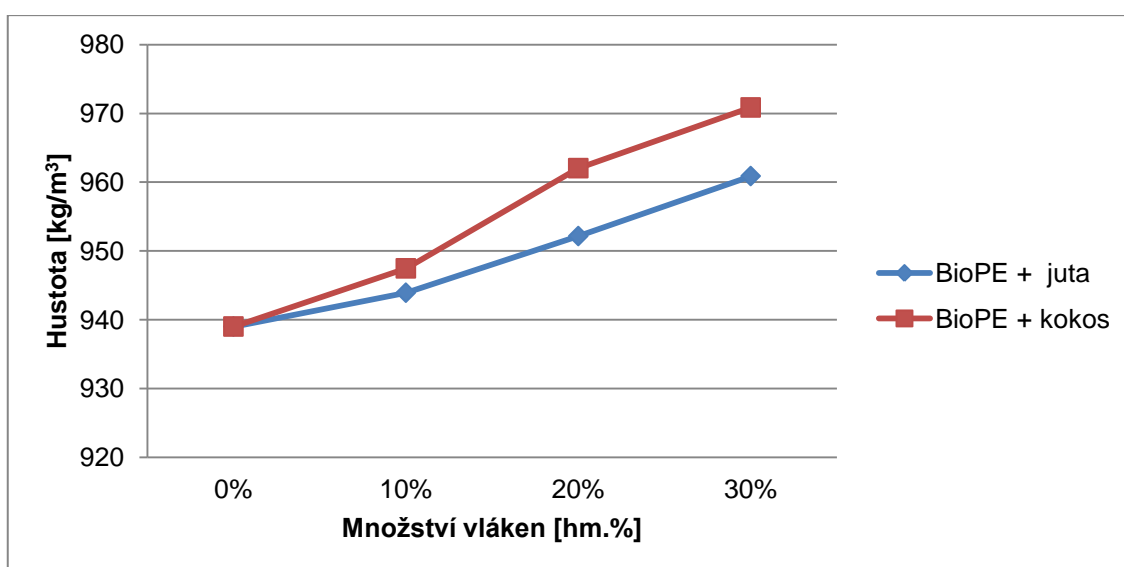
Tab. 3.10 Střední hodnoty tvrdosti Shore D kompozitních výstřiků

Tvrdost Shore D [-]			
Šarže		BioPE	PLA
Bez vláken		55,2 ± 0,2	79,6 ± 0,7
Juta	10 %	55,5 ± 0,3	79,5 ± 0,5
	20 %	55,6 ± 0,2	78,1 ± 0,8
	30 %	55,5 ± 0,2	77,9 ± 0,7
Kokos	10 %	55,3 ± 0,4	79,5 ± 0,6
	20 %	55,6 ± 0,5	80,2 ± 0,6
	30 %	56,5 ± 0,7	80,5 ± 0,7

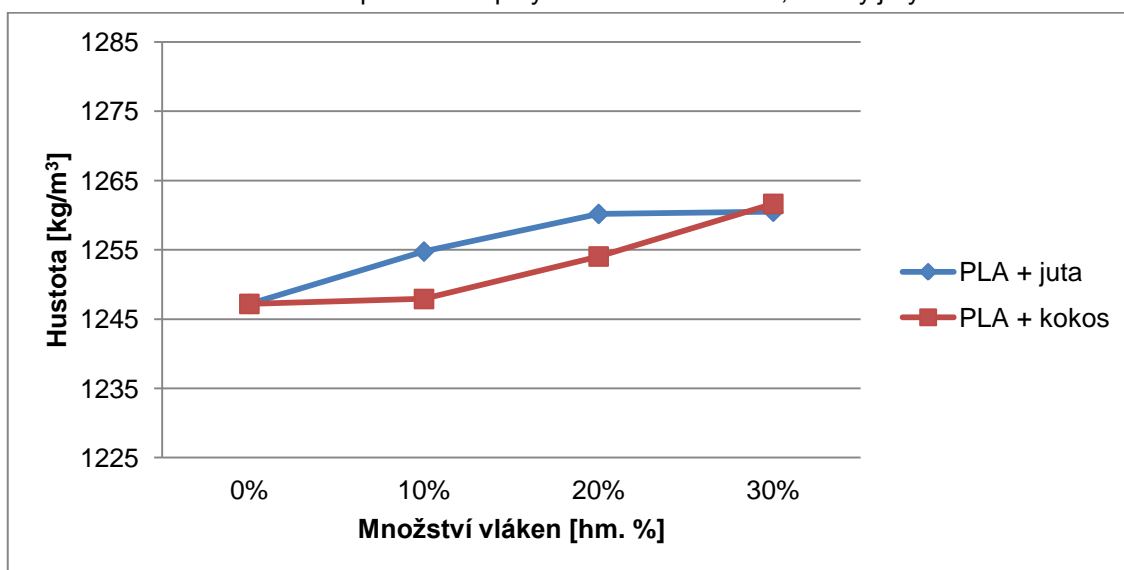
## 4 Vyhodnocení výsledků a jejich diskuse

### 4.1 Vyhodnocení hustoty

Měření hustoty imerzní metodou bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 1183-1. Ze získaných hodnot uvedených v tab. 3.4 bylo provedeno hodnocení výsledku (viz obr. 4.1 a obr. 4.2). Z obr. 4.1 a obr. 4.2 je patrné, že přidáním 10 hm. % ÷ 30 hm. % juty a kokosu do biopolymerní matrice z BioPE a PLA roste mírně hustota kompozitu. Největší vzrůst hustoty je zaznamenán u kompozitu s polymerní matricí BioPE a vlákny kokosu (o 3,4 % při 30 hm. % kokosových vláken). V případě matrice BioPE byl zaznamenán vyšší nárůst hustoty kompozitu s vlákny kokosu, zatímco u kompozitu s PLA matricí naopak s vlákny juty, avšak změna hustoty oproti čistému PLA polymeru není větší jak 1,2 % (v případě 30 hm. % vláken).



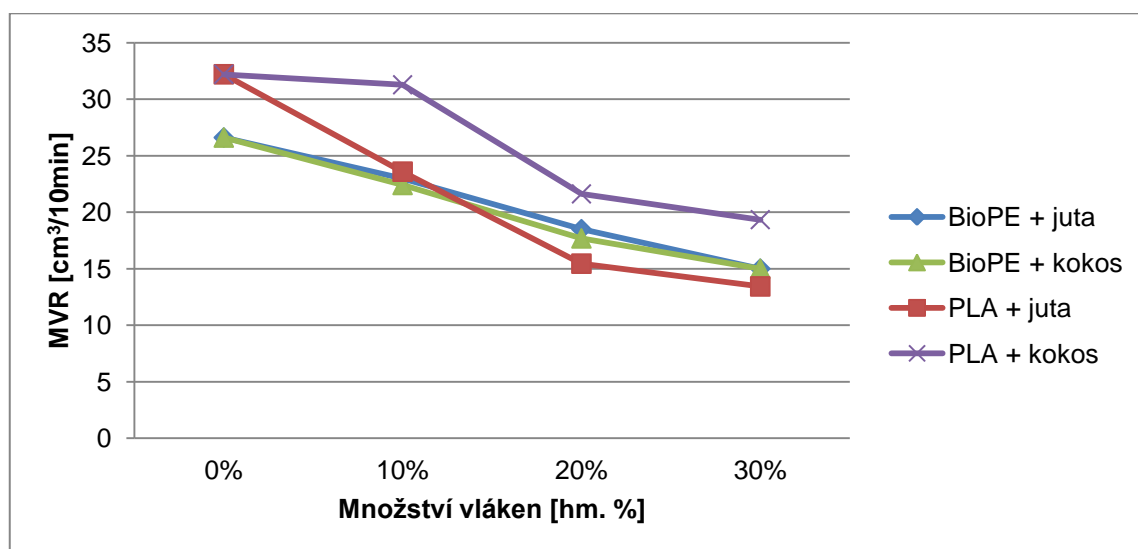
Obr. 4.1 Hustota kompozitů s biopolymerní matricí BioPE, vlákny juty a kokosu



Obr. 4.2 Hustota kompozitů s biopolymerní matricí PLA, vlákny juty a kokosu

## 4.2 Vyhodnocení tokových vlastností

Objemový index toku taveniny (MVR) byl měřen v souladu s normou ČSN EN ISO 1133-1. Ze získaných hodnot MVR (viz tab. 3.5) byla provedena grafická závislost MVR kompozitu v závislosti na typu matrice a přírodních vláken (viz obr. 4.3). Z obr. 4.3 je patrné, že MVR klesá jak u kompozitu s biopolymerní matricí BioPE tak i PLA s rostoucím obsahem jutových a kokosových vláken. V případě kompozitu s matricí BioPE a vlákny juty i kokosu je změna tokových vlastností taveniny obdobná a je závislá pouze na množství vláken, zatímco v případě PLA matrice se tokové vlastnosti taveniny kompozitu snižují zejména s vlákny juty (při obsahu 30 hm. % až o 58%, u kompozitu s matricí BioPE a 30 hm. % vlákny juty je pokles 56 %).

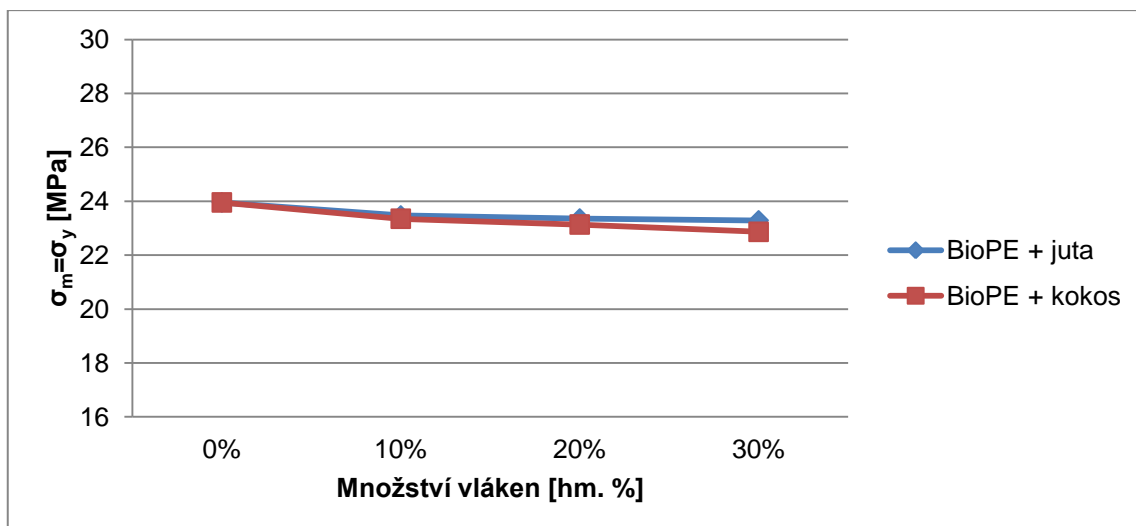


Obr. 4.3 Porovnání MVR u kompozitů s biopolymerní matricí BioPE, PLA a vlákny juty a kokosu

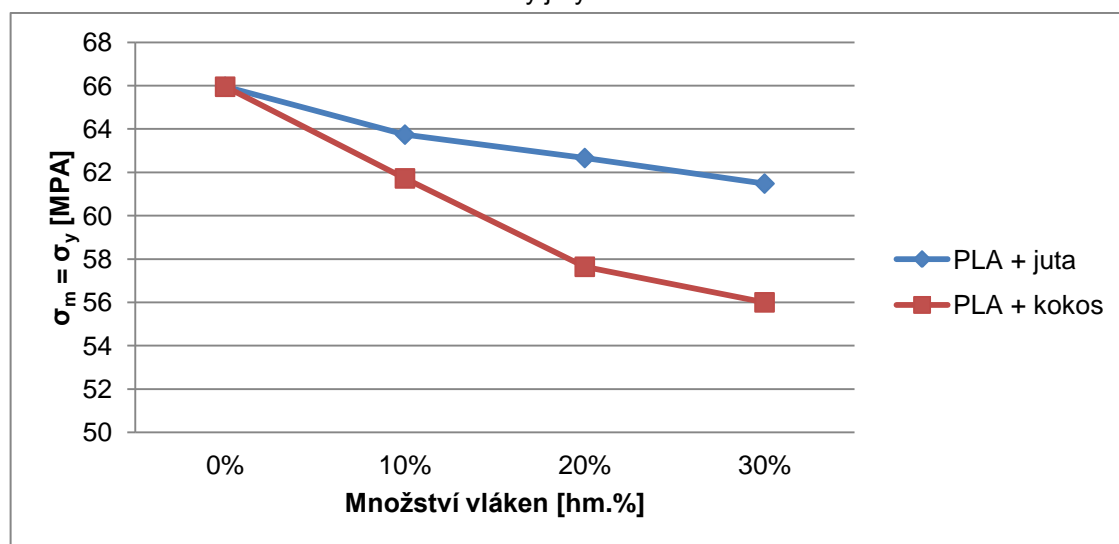
## 4.3 Vyhodnocení tahových vlastností

Ze získaných hodnot tahových vlastností (viz tab. 3.6) byly sestrojeny grafické závislosti meze pevnosti, poměrného prodloužení při přetržení a modulu pružnosti v tahu na hmotnostním obsahu kokosových a jutových vláken v biopolymerní matrici BioPE a PLA, které jsou zobrazeny na obr. 4.4 až obr. 4.9. Maximálního napětí v tahu bylo dosaženo na mezi kluzu, tudíž je mez pevnosti s mezí kluzu totožná.

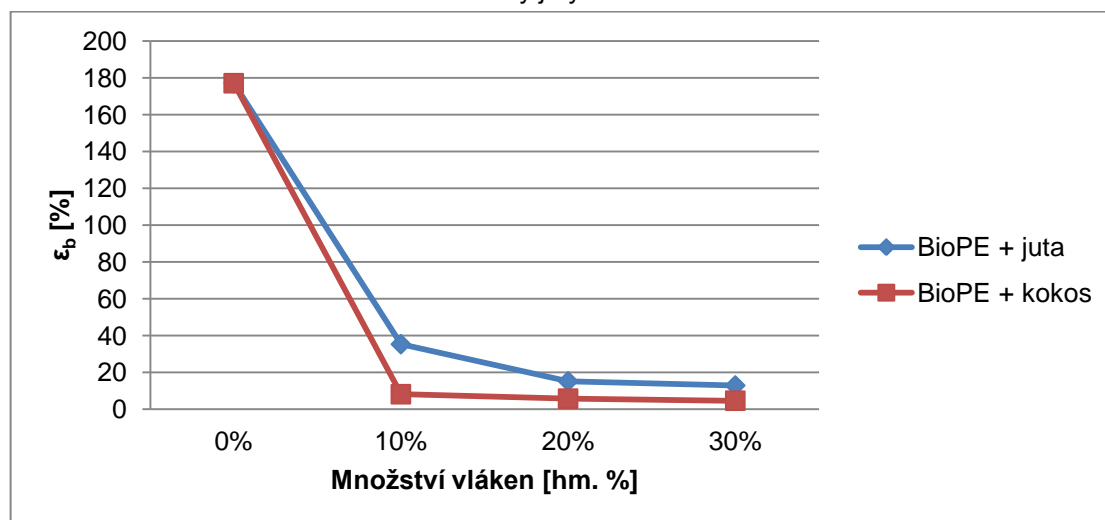
Z obr. 4.4 a obr. 4.5 je patrné, že přidáním vláken juty a kokosu do biopolymerní matrice klesá mez pevnosti zejména přidáním vláken kokosu do PLA matrice. V případě matrice BioPE lze s ohledem na rozptyl měřených hodnot konstatovat, že vlákna pevnost kompozitu neovlivnily, zatímco u PLA matrice s obsahem 30 hm. % vláken juty, došlo k poklesu meze pevnosti ca. o 7 %, resp. o 15 % v případě vláken kokosu.



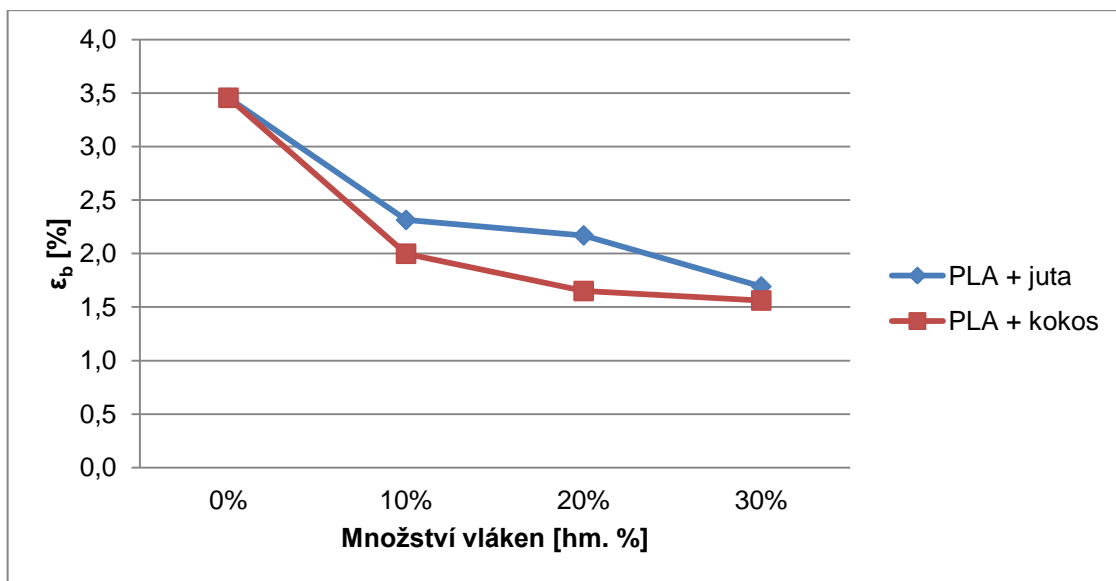
Obr. 4.4 Porovnání meze pevnosti (meze kluzu) u kompozitu s biopolymerní matricí BioPE a vlákny juty a kokosu



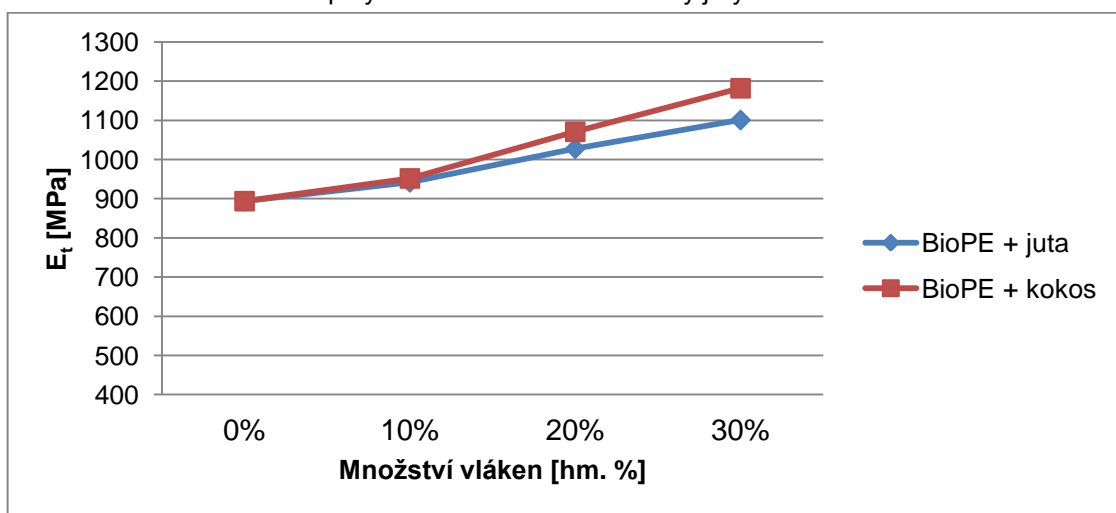
Obr. 4.5 Porovnání meze pevnosti (meze kluzu) u kompozitu s biopolymerní matricí PLA a vlákny juty a kokosu



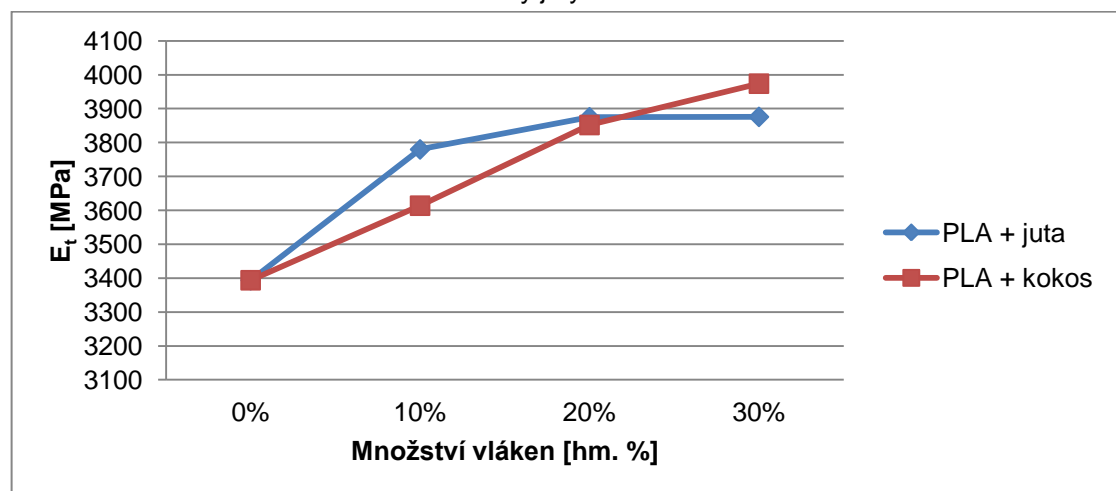
Obr. 4.6 Porovnání poměrného prodloužení při přetržení (celkové tažnosti) u kompozitu s biopolymerní matricí BioPE a vlákny juty a kokosu



Obr. 4.7 Porovnání poměrného prodloužení při přetržení (celkové tažnosti) u kompozitu s biopolymerní matricí PLA a vlákeny juty a kokosu



Obr. 4.8 Porovnání modulu pružnosti v tahu u kompozitu s biopolymerní matricí BioPE a vlákeny juty a kokosu



Obr. 4.9 Porovnání modulu pružnosti v tahu u kompozitu s biopolymerní matricí PLA a vlákeny juty a kokosu

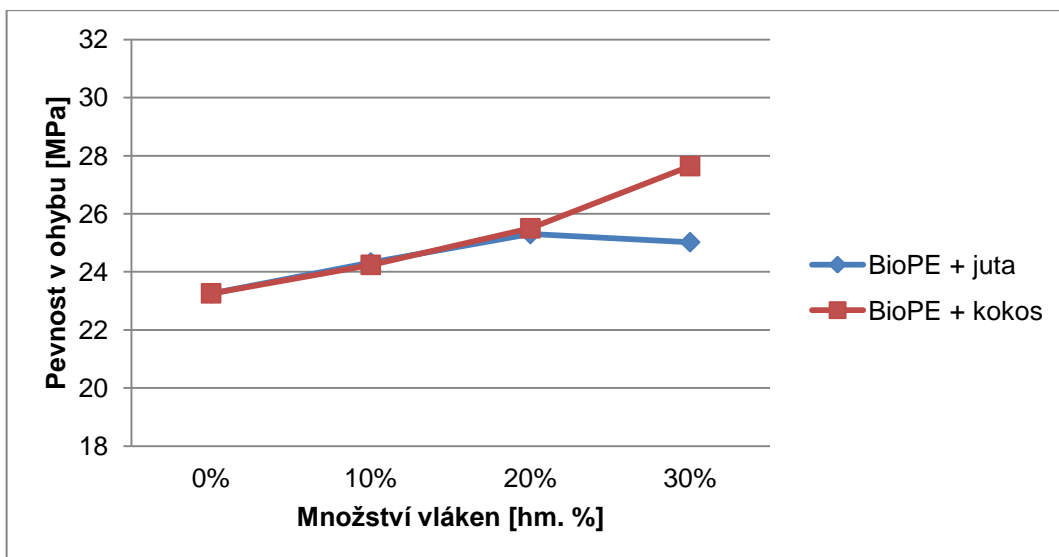
Nejvýraznější vliv přírodních vláken na mechanické vlastnosti kompozitů je zřejmý z hodnocení poměrného prodloužení při přetržení (celkové tažnosti). Přírodní vlákna snižují celkovou tažnost kompozitního materiálu (z použitých přírodních vláken zejména vlákna kokosu). V případě biopolymerní matrice BioPE a vlákny juty s obsahem 10 hm. %, 20 hm. % a 30 hm. % je pokles celkové tažnosti kompozitního materiálu zaznamenán o 80 %, 92 %, resp. 93 %, v případě kokosových vláken klesá tažnost s jejich rostoucím obsahem postupně o 89 %, resp. 97 %. U PLA matrice je maximální pokles tažnosti při shodných podmínkách 55 % (PLA kompozit s 30 hm. % kokosových vláken). Poslední hodnocenou vlastností při zatěžování v tahu byl modul pružnosti v tahu ( $E_t$ ), u kterého dochází s rostoucím obsahem vláken k nárůstu hodnot (viz obr. 4.8 a obr. 4.9). Největší změna modulu pružnosti v tahu byla zaznamenána u kompozitů s matricí BioPE a to až o 32 % (v případě kompozitů s 30 hm. % vlákny kokosu), zatímco u PLA matrice představuje tato změna pouze 17 %.

#### 4.4 Vyhodnocení ohybových vlastností

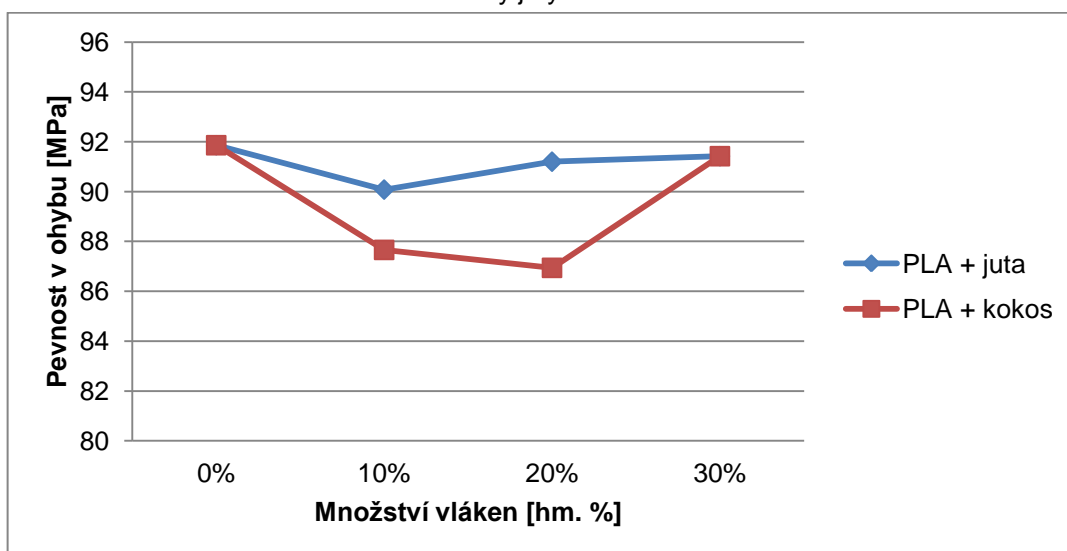
Ohybové vlastnosti kompozitů byly stanoveny a hodnoceny dle ČSN EN ISO 178. Výsledné hodnoty pevnosti v ohybu a modulu pružnosti v ohybu jsou uvedeny v tab. 3.7 v závislosti na typu polymerní matrice a vláken, včetně jejich obsahu. Z tab. 3.7 byla sestrojena grafická závislost pevnosti v ohybu a modulu pružnosti v ohybu na hmotnostním obsahu vláken kokosu a juty obsažených v biopolymerní matrici BioPE a PLA (viz obr. 4.10 až obr. 4.13).

Z tab. 3.7, obr. 4.10 a obr. 4.11 lze konstatovat, že přírodní vlákna v kompozitních systémech s matricí BioPE zvyšují pevnost v ohybu, zejména vlákna kokosu (u kompozitů s vlákny juty je změna pevnosti v ohybu s ohledem na rozptyl hodnot zanedbatelná). Nejvyšší hodnoty bylo dosaženo u kompozitu s biopolymerní matricí BioPE a obsahem 30 hm. % vláken kokosu, kde došlo k navýšení hodnoty meze pevnosti v ohybu o 19 %. U kompozitních výstřiků s biopolymerní matricí PLA jsou změny pevnosti v ohybu s ohledem na rozptyly hodnot neprůkazné. Z obr. 4.12 a obr. 4.13 je zřejmé, že modul pružnosti v ohybu u kompozitů s rostoucím obsahem kokosových a jutových vláken se zvyšuje. U kompozitu s biopolymerní matricí BioPE a obsahem 30 hm. % vláken juty (stejně i 30 hm. % vláken kokosu) dochází k navýšení modulu pružnosti v ohybu o 23 % (viz obr. 4.12). U kompozitu s biopolymerní matricí PLA a obsahem 30 hm. % vláken juty se modul pružnosti v ohybu zvýšil o 21 % (viz obr. 4.13).

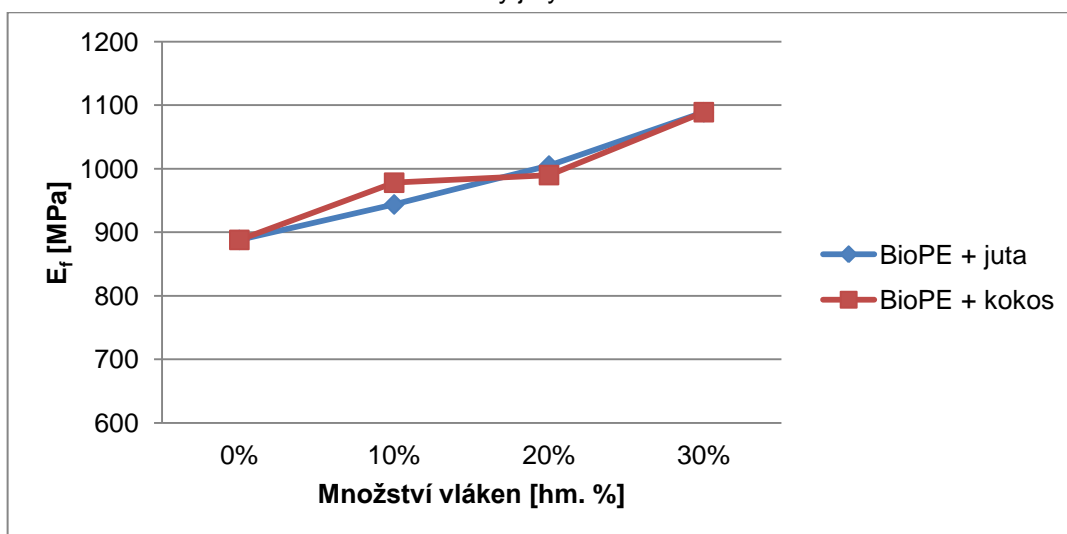




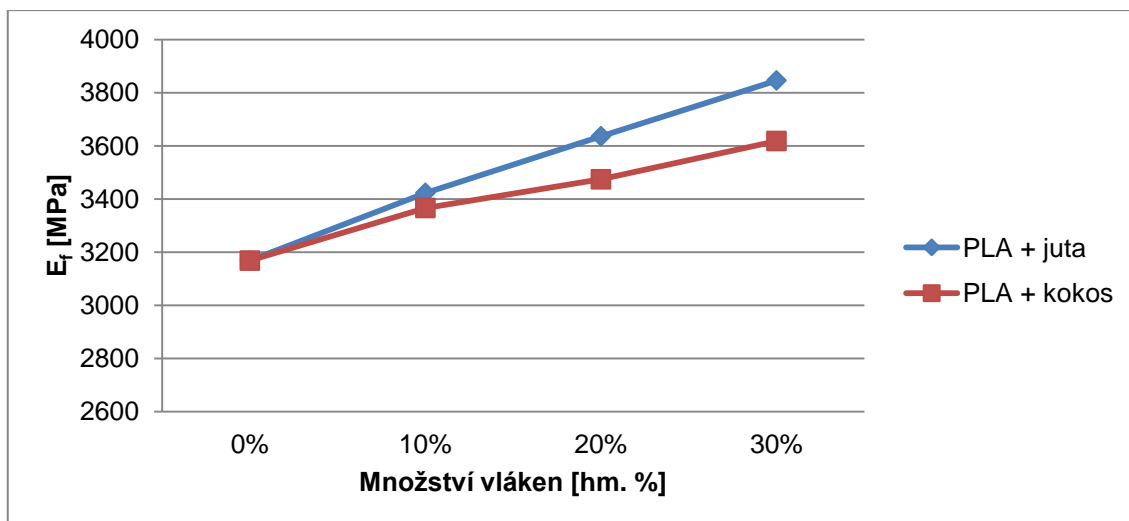
Obr 4.10 Porovnání pevnosti v ohybu u kompozitu s biopolymerní matricí BioPE a vlákny juty a kokosu



Obr 4.11 Porovnání pevnosti v ohybu u kompozitu s biopolymerní matricí PLA a vlákny juty a kokosu



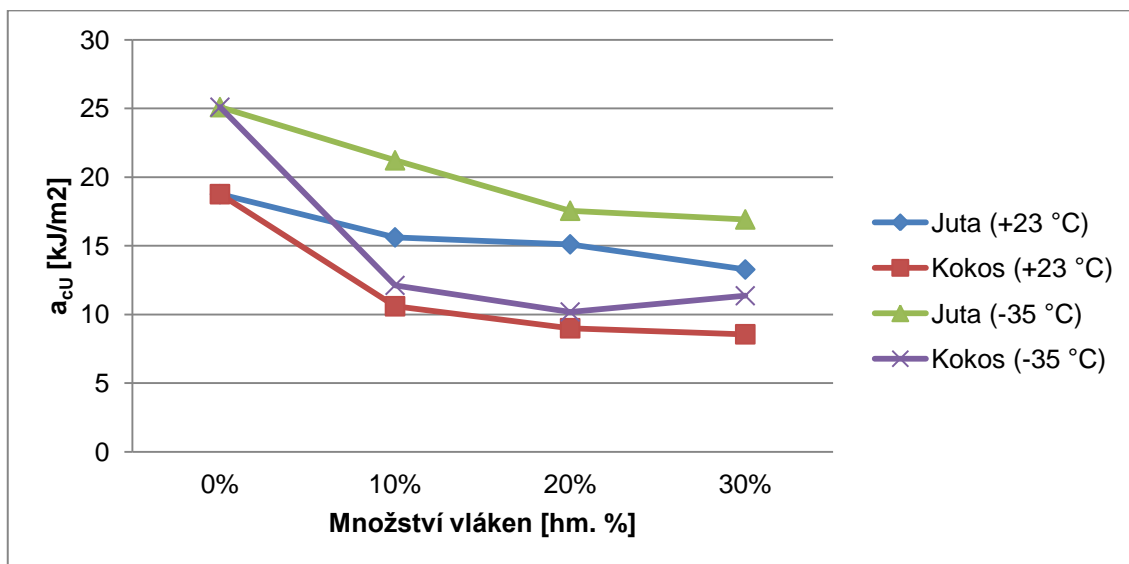
Obr 4.12 Porovnání modulu pružnosti v ohybu u kompozitu s biopolymerní matricí BioPE a vlákny juty a kokosu



Obr 4.13 Porovnání modulu pružnosti v ohybu u kompozitu s biopolymerní matricí BioPE a vlákny juty a kokosu

## 4.5 Vyhodnocení rázové a vrubové houževnatosti

Z vypočtených průměrných hodnot rázové, resp. vrubové houževnatosti Charpy (viz tab. 3.8 a tab. 3.9) byla sestavena grafická závislost rázové/vrubové houževnatosti na obsahu přidaných vláken kokosu a juty pro danou biopolymerní matrici, a to při teplotě zkoušení (kondicionace) +23 °C a -35 °C. Rázové vlastnosti byly stanoveny a vyhodnoceny pouze pro kompozitní materiál s PLA matricí, zatímco pro kompozit s biopolymerní matricí PE byla stanovena a hodnocena vrubová houževnatost.

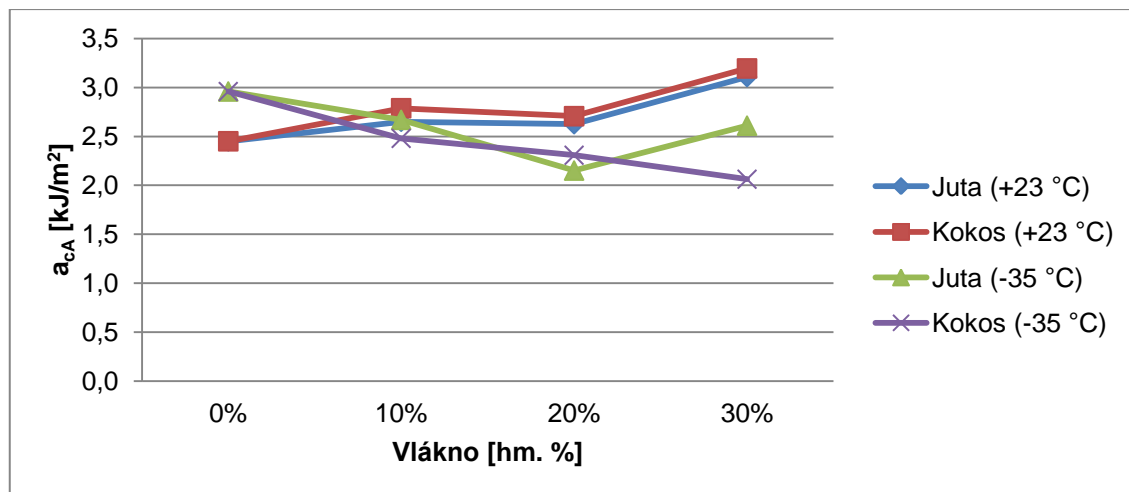


Obr. 4.14 Porovnání rázové houževnatosti u kompozitu s biopolymerní matricí PLA a vlákny juty a kokosu, při teplotě zkoušení +23 °C a -35 °C

Vyhodnocením rázové houževnatosti Charpy bylo zjištěno (viz obr. 4.14), že k přeražení výstřiku z čistého PLA (zkoušeného při teplotě -35 °C) je potřeba vynaložit větší energii, než u výstřiku zkoušeného při standardní teplotě 23 °C. Hodnoty energie potřebné k přeražení zkušebních vzorků (přepočteno na hodnoty rázové

houževnatosti) se s rostoucím obsahem přírodních vláken, zejména vláken kokosu snižují. U kompozitu s biopolymerní matricí PLA a s obsahem 30 hm. % vláken kokosu došlo ke snížení rázové houževnatosti o 54 %, a to jak při teplotě zkoušení (kondicionování) +23 °C, tak také -35 °C.

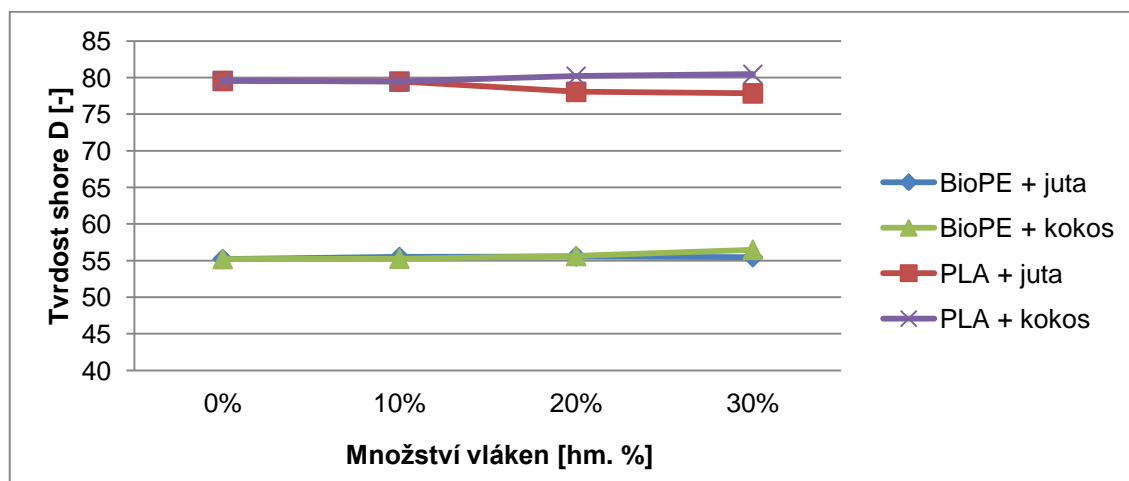
Z výsledků vrubové houževnatosti Charpy pro kompozit s biopolymerní matricí BioPE nelze s ohledem na rozptyl měřených hodnot konstatovat průkazný vliv přírodních vláken na vrubovou houževnatost kompozitu.



Obr. 4.15 Porovnání vrubové houževnatosti u kompozitu s biopolymerní matricí BioPE a vlákny juty a kokosu, při teplotě zkoušení +23 °C a -35 °C

## 4.6 Vyhodnocení tvrdosti Shore

Z naměřených hodnot tvrdosti Shore D (viz tab. 3.10) byla zhotovena grafická závislost tvrdosti kompozitu na hmotnostním obsahu kokosových a jutových vláken obsažených v biopolymerní matrici BioPE a PLA (viz obr. 4.16). Na obr. 4.16 je viditelné, že obsah kokosových a jutových vláken nemá u kompozitu s biopolymerní matricí BioPE a PLA znatelný vliv na konečnou hodnotu tvrdosti.



Obr. 4.16 Porovnání tvrdosti Shore D u kompozitů s biopolymerní matricí BioPE, PLA a vlákny juty a kokosu

## 5 Závěr

Vstřikování biokompozitních materiálů je doposud velmi málo prozkoumanou oblastí s velkými možnostmi a potenciálem i předpokladem značného nárůstu. Dalo by se říci, že technologie vstřikování biokompozitů je „spícím gigantom“. Jak již bylo zmiňováno, výhodou těchto biokompozitních materiálů je, že jsou vyrobeny z obnovitelných zdrojů a mohou být v přírodě rozložitelné. V kombinaci s levnými přírodními vlákny zajistí snížení celkové ceny výrobku, ale také zlepšení jejich užitných vlastností ve vztahu k zamýšleným aplikacím.

Tato bakalářská práce se v teoretické části zabývá charakteristikou vláknových kompozitních systémů s biopolymerní matricí a přírodními vlákny jako náhrady konvekčních polymerních materiálů, jejich environmentálním hlediskem a aplikačními možnostmi. V experimentální části se zabývá výrobou kompozitu granulací za studena, zhotovením zkušebních těles vstřikováním a především studií užitných vlastností kompozitních výstřiků. Na zkušebních tělesech zhotovených z kompozitů s biopolymerní matricí BioPE, PLA a vlákny juty a kokosu byly hodnoceny jejich užité vlastnosti v závislosti na hmotnostním obsahu přidaných rostlinných vláken.

Z vyhodnocení výsledků lze shrnout, že hustota kompozitních výstřiků s rostoucím obsahem rostlinných vláken mírně narůstá, a to zejména u BioPE matrice s vlákny kokosu (o 3,4 % při 30 hm. % kokosových vláken). Výhodou nárůstu hustoty je, že roste i modul pružnosti v tahu a ohybu, naopak klesají specifické vlastnosti a zdálo by se, že negativní dopad zaujímá i možnost uplatnění v automobilovém průmyslu, kde je cílem používat součásti o malé hmotnosti. Zde však závisí na hustotě materiálu, ke kterému by kompozity měly být alternativou, neboť polymery plněné minerálním plnivem (např. talkem, standardní případ v praxi u dílů pro automobilový průmysl) nebo skelnými vlákny budou mít hustotu vyšší než hodnocené kompozity s biopolymerní matricí a přírodními vlákny. Objemový index toku taveniny (MVR) u kompozitních výstřiků klesá s rostoucím obsahem rostlinných vláken obdobně, jak u biopolymerní matrice BioPE tak i PLA (u PLA matrice s 30 hm. % vlákny juty o 58 %). Pokles MVR má za následek zhoršení tekutosti kompozitu při výrobě, což vede ke zvýšení vstřikovacích parametrů (teplota, tlak, vstřikovací rychlost). Teplota zpracování kompozitu je ovlivněna teplotou degradace matrice i přírodních vláken. Se zvyšující se hodnotou vstřikovacího tlaku a rychlosti vstřikování se zvyšuje smykové namáhání taveniny a tím i nebezpečí nárůstu vnitřního napětí ve výstřiku, které je nežádoucí. Mez pevnosti klesá nejvíce u biopolymerní matrice PLA s vlákny juty (při 30 hm. % juty o 15 %). K největším změnám při hodnocení užitných vlastností došlo u celkové tažnosti kompozitních výstřiků. U kompozitu s BioPE matricí a vlákny kokosu dochází

k značnému poklesu celkové tažnosti (s obsahem 30 hm. % vláken kokosu až o 97 %). U kompozitu s BioPE, PLA matricí a vlákny juty a kokosu dochází s rostoucím obsahem vláken k nárůstu modulu pružnosti v tahu, nejvíce u matrice BioPE s vlákny kokosu (s obsahem 30 hm. % o 32 %). U meze pevnosti v ohybu dochází k nárůstu hodnot pouze u kompozitu s BioPE matricí a vlákny kokosu (s obsahem 30 hm. % vláken kokosu o 19 %). Další vlastností, která se zvětšuje s rostoucím obsahem vláken kokosu, především juty v biopolymerní matrici BioPE a PLA, je modul pružnosti v ohybu (u kompozitu s BioPE matricí s 30 hm. % juty o 23 %). Poslední hodnocenou mechanickou vlastností, při které docházelo k ovlivnění hodnot, zejména s rostoucím obsahem kokosových vláken v kompozitech s PLA matricí, byla rázová houževnatost Charpy, kde docházelo k poklesu hodnot o 54 % (u kompozitu s PLA matricí a 30 hm. % vláken kokosu). Vrubová houževnatost u kompozitů s BioPE matricí a vlákny juty a kokosu je neměnná, stejně tak tomu je i u tvrdosti, měřené na kompozitech s BioPE, PLA matricí a vlákny juty a kokosu.

## Použitá literatura

- [1] JANČÁŘ, J.: *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [2] BLACKBURN, R.: *Biodegradable and sustainable fibres*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2005, 456 s. ISBN 18-557-3916-X.
- [3] KRATOCHVÍL, B.; ŠVORČÍK, V.; VOJTĚCH, D.: *Úvod do studia materiálů*. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2005, 190 s. ISBN 80-708-0568-4.
- [4] BHAGWAN, D.; aj.: *Vláknové kompozity*. Praha: 1987, 294 s.
- [5] *Polymerní kompozity*. Praha: Ústav makromolekulární chemie ČSAV, 1990 100 s. ISBN 80-85009-05-6.
- [6] HORSKÁ, P.: *Bakalářská práce - Příprava polymerních kompozitů: skleněné vlákno/polyesterová pryskyřice*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2009.
- [7] STEIDL, J.: *Plasty a kompozity naplňují materiálové požadavky moderního strojírenství*. *MM Průmyslové spektrum*, č. 1,2, 2005. ISSN 1212-2572.
- [8] <http://www.gdpkoral.cz/UserFiles/File/PDF-design-manual/kompozity.pdf> (březen 2013).
- [9] <http://www.volny.cz/zkorinek/vlakna.pdf> (březen 2013).
- [10] <http://wood.mendelu.cz> (březen 2013).
- [11] EHRENSTEIN, G. W.: *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009, 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [12] BAREŠ, R.: *Kompozitní materiály*, Praha 1988, 328 s.
- [13] [http://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%ADkov%C3%A9\\_vl%C3%A1kno](http://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%ADkov%C3%A9_vl%C3%A1kno) (březen 2013).
- [14] KROISOVÁ, D., VACKOVÁ, T.: *Přírodní rostlinná vlákna jako vyztužující prvky polymerních matric*. *Plasty a kaučuk*, roč.43, č. 3-4, 2006.
- [15] <http://www.plasticportal.sk/sk> (květen 2013).
- [16] <http://www.kmt.tul.cz> (březen 2013).
- [17] MILITKÝ, J.: *Textilní vlákna: klasická a speciální*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2002, 238 s. ISBN 80-708-3644-X.
- [18] <http://www.lnarskysvaz.cz> (březen 2013).
- [19] <http://www.volny.cz/zkorinek/matrice.pdf> (březen 2013).
- [20] ŠIMKO, M.: *Diplomová práce – Přírodní rostlinná vlákna jako vyztužující prvky polymerních matric kompozitních systémů*. Liberec: TU v Liberci, 2007.

- [21] <http://www.havel-composites.com/clanky/0-/74-Vseobecny-a-zakladny-popis-materialov-pouzivanych-pri-vyrobe-kompozitov.html> (březen 2013).
- [22] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Prepreg> (únor 2013).
- [23] KROISOVÁ, D.: *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009, 78 s. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [24] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Polypropylen> (únor 2013).
- [25] [http://www.techno-mat.cz/data/katedry/kmt/KMT\\_NEM\\_PR\\_14\\_CZE\\_Kroisova\\_Biodegradovatelné\\_polymery\\_a\\_biokompozity.pdf](http://www.techno-mat.cz/data/katedry/kmt/KMT_NEM_PR_14_CZE_Kroisova_Biodegradovatelné_polymery_a_biokompozity.pdf) (březen 2013).
- [26] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Biodegradace> (březen 2013).
- [27] RUDNIK, E.: *Compostable polymer materials*. 1st ed. Boston: Elsevier, c2008, xii, 211 p. ISBN 00-804-5371-6.
- [28] <http://www.bpiworld.org/BPI-Public/Program.html> (březen 2013).
- [29] [www.dincertco.de](http://www.dincertco.de) (březen 2013).
- [30] <http://recycleitrecycle.blogspot.cz/2010/05/universal-recycling-symbols-we-should.html> (březen 2013).
- [31] PELIKÁN, M., HUMPOLA, J., HŘIVNA, L.: *Technologie sacharidů*. Vyd. 1. V Brně: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 1999, 152 s. ISBN 80-715-7407-4.
- [32] KOMÁREK, J., MRÁZEK, J., ŠRÁMEK, M.: *Deriváty celulózy*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1966, 181 s.
- [33] MILITKÝ, J.: *Přednášky: TEXTILNÍ VLÁKNA, SPECIÁLNÍ VLÁKNA*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita, 2005, 422 s. ISBN 80-708-3892-2.
- [34] FAŠIANOK, J.: Bakalářská práce – *Biologicky odbouratelné polymerní materiály*. Liberec: TU v Liberci. 2010. 65 s.
- [35] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Celul%C3%B3za> (únor 2013).
- [36] <http://www.wikiskripta.eu/index.php/%C5%A0krob> (únor 2013).
- [37] PEČ, P., PEČOVÁ, D.: *Učebnice středoškolské chemie a biochemie*. 1. vyd. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 2001, 518 s. ISBN 80-718-2034-2.
- [38] BENEŠOVÁ, M.: *Odmaturuj! z chemie*. Vyd. 1. Brno: Didaktis, 2002, 208 s. ISBN 80-862-8556-1.
- [39] [http://biochemie.wbs.cz/bilkoviny\\_-\\_proteiny\\_1.ppt](http://biochemie.wbs.cz/bilkoviny_-_proteiny_1.ppt) (únor 2013).
- [40] <http://www.chempoint.cz/ekologicky-setrne-plasty-vyrabene-z-odpadu> (únor 2013).

- [41] <http://www.inovacnipodnikani.cz/aktuality/chemie-a-materialy/?id=441> (únor 2013).
- [42] SUDESH, K., ABE, H., DOI, Y.: Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Progress in Polymer Science*, 2000, vol. 25, pp. 1503-1555. ISSN 0079-6700.
- [43] YU, J.: Production of PHA from starchy wastewater via organic acids. *Journal of Biotechnology*, 2001, vol. 86, pp. 105-112. ISSN 0168-1656.
- [44] ŠNAJDAR, O.: Bakalářská práce - *Regulovaná produkce polyhydroxyalkanoátů bakterií Ralstonia eutropha*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2010.
- [45] MÜLLER, H.M., D. SEEBACH, D.: Poly(hydroxyalkanoates): A Fifth Class of Physiologically Important Organic Biopolymers?. *Die Angewandte Chemie*, 1993, vol. 32, pp. 477-502. ISSN 1433-7851.
- [46] CHMELÍK, D.: Bakalářská práce – *Azotobacter a nesymbiotická fixace molekulového dusíku*. Brno: Masarykova univerzita v Brně, 2009.
- [47] <http://www.bioautocouncil.com> (březen 2013).
- [48] HNÁTKOVÁ, E.: Bakalářská práce – *Využití biologicky rozložitelných polymerů pro konstrukční prvky v oblasti medicíny*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2010.
- [49] <http://www.oskarplast.cz/bioobaly-biobal/> (březen 2013).
- [50] <http://www.magazin-legalizace.cz> (březen 2013).
- [51] [www.natureworksllc.com](http://www.natureworksllc.com) (duben 2013).
- [52] [www.braskem.com](http://www.braskem.com) (duben 2013).
- [53] <http://www.opvk.eu> (březen 2013).
- [54] LENFELD, P. a kol.: *Závěrečná zpráva o řešení projektu TA01010946*, Liberec: TU v Liberci, 2011.
- [55] ČSN EN ISO 1183-1 (640111). *Plasty – Metody stanovení hustoty nelehčených plastů*.
- [56] ČSN EN ISO 1133-1 (640861). *Plasty – Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů*.
- [57] ČSN EN ISO 527-1,2 (640604). *Plasty – Stanovení tahových vlastností*.
- [58] ČSN EN ISO 178 (640607). *Plasty – Stanovení ohybových vlastností*.
- [59] ČSN EN ISO 179-1 (640612). *Plasty – Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy*.
- [60] ČSN EN ISO 868 (640624). *Plasty a ebonit – Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore)*.



## **Prohlášení**

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum: 24. 5. 2013

Podpis

## **Declaration**

I have been notified of the fact that Copyright Act No. 121/2000 Coll. applies to my thesis in full, in particular Section 60, School work.

I am fully aware that the Technical University of Liberec is not interfering in my copyright by using my thesis for the internal purpose of TUL.

If I use my thesis or grant a licence for its use, I am aware of the fact that I must inform TUL of this fact; in this case TUL has the right to seek that I pay the expenses invested in the creation of my thesis to the full amount.

I compiled the thesis on my own with the use of the acknowledge sources and on the basis of consultation with the head of the thesis and a konsultant.

Date: 24. 5. 2013

Signature